SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 171
N° DE SÉRIE : 102

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Philippe GREGOIRE
Agrégé de l'Université

Étude par résonance protonique de la dynamique des mouvements de réorientation dans quelques composés organiques (moléculaires ou d'inclusion) à l'état poly et monocristallin.

Soutenue le 23 Juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. MEINNEL,	Professeur	Président
B. LEMANCEAU,	Professeur	
R. CARRIE,	Professeur	Examinateurs
G. TSOUCARIS,	Directeur de recherches au C.N.R.S.	

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 171
N° DE SÉRIE : 102

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Philippe GREGOIRE

Agrégé de l'Université

Étude par résonance protonique de la dynamique des mouvements de réorientation dans quelques composés organiques (moléculaires ou d'inclusion) à l'état poly et monocristallin.

Soutenue le 23 Juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. MEINNEL,	Professeur	Président
B. LEMANCEAU,	Professeur	
R. CARRIE,	Professeur	Examinateurs
G. TSOUCARIS,	Directeur de recherches au C.N.R.S.	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs		Maîtres de Conférences & Chargés de Cours	
M.	GUERINDON J.	M.	BERTHELOT P.
M.	METIVIER M.	M.	BOULAYE G.
M.	GIORGIUTTI I.	M.	BREEN L.
M.	TOUGERON J.C.	M.	CAMUS J.
M.	MIGNOT A.	M.	CONZE P.
M.	HOUDEBINE J.	M.	FERRAND D.
M.	KEANE Michaël	M.	GUIVARC'H Y.

Physique

M.	VACHER M.	M.	GUIDINI J.
M.	VIGNERON L.	M.	DECAMPS E.A.
M.	LE BOT J.		
Mme	ROBIN née SALOMOND		
M.	ROBIN S.		
M.	LE MONTAGNER S.		
M.	MEVEL J.Y.		
M.	REGENSTREIF E.		
M.	BRUN P.		
M.	LE ROUX E.		
M.	DUBOST G.		
M.	ARQUES P.Y.		
M.	HAEUSLER C.		
M.	NUSIMOVICI M.		

Chimie

M. VÈNE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.R.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.
M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. MARTIN G.

M. TALLEC A.

Chimie Biologique

M. JOUAN P.
M. DUVAL J.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC J.J.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS G.
Melle GOAS M.
Mme LEMOINE C.

M. TOUFFET J.

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. BOILLOT G.

M. HAMEURT J.
M. LARDEUX H.

Philosophie

M. ORTIGUES E.

M. JACQUES F.
M. BEYSSADE J.M.

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué au Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur MEINNEL *pour le soutien scientifique dont il m'a toujours fait bénéficier et pour le climat particulièrement humain qu'il a su communiquer au sein de son Equipe.*

Que Monsieur le Professeur LEMANCEAU *trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé lors de mes visites au Centre Paul Pascal à Bordeaux et pour la qualité de ses conseils. Je remercie également tous les chercheurs de son Equipe et plus spécialement le Docteur* DUFOURCQ, *pour l'aide qu'ils ne m'ont pas ménagée.*

Monsieur TSOUCARIS, *Directeur de Recherches au C.N.R.S., m'a fait l'honneur de bien vouloir juger ce mémoire. Je lui en suis particulièrement reconnaissant.*

Monsieur le Professeur CARRIE *a porté un intérêt constant à ce travail en me faisant bénéficier de pertinentes suggestions et en mettant à ma disposition les appareillages les plus évolués de son Laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance ainsi que tous ses Collaborateurs.*

L'investissement effectué dans un complexe scientifique est considérable et il est nécessaire de lui assurer une large utilisation. De nombreuses expériences ont pu être conduites grâce aux facilités qui m'ont été accordées par les Professeurs LE MONTAGNER, DECAMPS, NUSIMOVICI, FOUCAUD, LANG, GUERILLOT, PRIGENT, LUCAS *et leurs Chercheurs, pour l'emploi de techniques particulières d'étude ou d'analyse.*

Avec J. GALLIER, *nous avons mis en commun l'expérience d'une utilisation commune des mêmes appareils scientifiques. Je le remercie spécialement pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble et sa disponibilité jamais mesurée.*

Le climat de coopération et d'amitié qui règne entre les chercheurs du Laboratoire m'a été particulièrement agréable durant ces années. Que tous, Mesdames RIVET, GRANGER, *Mademoiselle* CHASSONNEAU, *Messieurs* BALCOU, BAUDOUR, MESSAGER, CHARBONNEAU, SANQUER, TONNARD, GIRARD, DELUGEARD, *en soient remerciés, ainsi que tous les Collaborateurs Techniques.*

La frappe de ce mémoire a été réalisée par Madame TCHEN. *Conscient de la qualité d'un travail demandé dans des conditions souvent difficiles, je lui exprime mes plus vifs remerciements ainsi qu'à Monsieur* PINSARD, *Technicien, qui a pris en charge le graphisme.*

La reproduction de ce mémoire a pu être confiée aux Services Généraux du Rectorat de l'Académie de Rennes, grâce à l'aimable autorisation de Monsieur PINEAU, *Secrétaire Général Adjoint. Je remercie Monsieur* LE SACHER *pour le soin avec lequel en a été assurée la réalisation.*

Table des Matières

INTRODUCTION 1

1 — CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE 4

1.1 ——— NOTATIONS 4

1.2 ——— GENERALITES 6

1.3 ——— SATURATION 11

1.4 ——— INTERACTIONS 13

BIBLIOGRAPHIE 16

2 — INFLUENCE SUR LE CHAMP LOCAL DE LA SYMETRIE ET DE LA DYNAMIQUE DE L'ENVIRONNEMENT 17

2.1 ——— GENERALITES 17

2.2 ——— IMPORTANCE DES DIFFERENTES INTERACTIONS 18

2.3 ——— INTERACTION SPIN-RESEAU 19

2.4 ——— GENERALITES SUR L'INTERACTION SPIN-SPIN 22

2.5 ——— RESONANCE PROTONIQUE DANS LES COMPOSES SOLIDES A STRUCTURE RIGIDE 26

2.5.1 ——— Intérêt de la résonance protonique 26
2.5.2 ——— Groupes de deux protons 27
2.5.3 ——— Groupes de trois protons 36
2.5.4 ——— Groupes de quatre protons 43
2.5.5 ——— Etude du moment de la raie 48

2.6 ——— LA RESONANCE EN PRESENCE DE MOUVEMENT 57

2.6.1 ——— T_1 et mouvements moléculaires 57
2.6.2 ——— Forme de la raie de résonance 60
2.6.2.1 —— Cas de deux protons 61
2.6.2.1.1 — Réorientation autour d'un axe d'ordre 2 61
2.6.2.1.2 — Réorientation autour d'un axe d'ordre supérieur ou égal à 3 64
2.6.2.2 —— Second moment 67
2.6.2.2.1 — Cas du monocristal 67
2.6.2.2.2 — Echantillon pulvérisé 68

2.7 ——— INFLUENCE DE L'INTERACTION NOYAU-ELECTRON DANS LA RESONANCE PROTONIQUE 72

2.7.1 ——— Le déplacement chimique 72
2.7.2 ——— L'interaction indirecte entre spins 73
2.7.3 ——— Modification des niveaux R.M.N. par résonance quadrupolaire 74

3— ETUDE PAR RESONANCE PROTONIQUE DES MOUVEMENTS DE REORIENTATION MOLECULAIRE DANS LES CRISTAUX DE DURENE, IODODURENE ET CHLORODURENE 82

3.1 ——— REORIENTATION MOLECULAIRE DANS LES COMPOSES COMPORTANT DES GROUPEMENTS METHYLES 82

3.2 ——— IODODURENE 86

3.2.1 ——— Etude expérimentale 86
3.2.2 ——— Second moment - Contribution intramoléculaire 90
3.2.3 ——— Second moment - Contribution intermoléculaire 92
3.2.4 ——— Discussion 94
3.2.5 ——— Remarque : Contribution au second moment des groupements CH_3 97

3.3 ——— DURENE 101

3.3.1 ——— Etude expérimentale 101
3.3.2 ——— Second moment - Contribution intramoléculaire 103
3.3.3 ——— Contribution intermoléculaire 105
3.3.4 ——— Discussion 109

3.4 ——— CHLORODURENE 113

3.4.1 ——— Etude expérimentale 113
3.4.2 ——— Contribution intramoléculaire au second moment 114
3.4.3 ——— Contribution intermoléculaire 118
3.4.3.1 —— Contribution avec réorientation totale 118
3.4.3.2 —— Contribution en position figée 121
3.4.3.3 —— Discussion 124

BIBLIOGRAPHIE 125

4 — LES COMPOSES CLATHRATES 127

4.1 ——— AVANT PROPOS 127

4.1.1 ——— Hydroquinone 128
4.1.2 ——— Composé de Dianin 129

4.2 ——— LA STABILITE DES COMPOSES CLATHRATES 131

4.3 ——— ETUDE DU MOUVEMENT DES MOLECULES EMPRISONNEES 133

4.3.1 ——— Méthodes thermodynamiques d'étude 133
4.3.2 ——— Etude spectroscopique en infra-rouge 134
4.3.3 ——— Etude diélectrique 136
4.3.4 ——— Résonance protonique 139

BIBLIOGRAPHIE 143

5 — ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE PROTONIQUE (RMP) DE QUELQUES CLATHRATES D'HYDROQUINONE MONOCRISTALLINS 145

INTRODUCTION 146

1 ——— PREPARATION ET ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES ECHANTILLONS 146

1.1 ——— Préparation 146

1.2 ——— Détermination du pourcentage de remplissage des cages 147

2 ——— ETUDE EXPERIMENTALE EN RESONANCE MAGNETIQUE PROTONIQUE 149

2.1 ——— Appareillage utilisé 149

2.2 ——— Allure générale des spectres. Spectres à large bande obtenus avec une modulation importante 149

2.3 ——— Etude de la "raie fine" en haute résolution sur des échantillons polycristallins et sur des monocristaux 150

3 ——— CALCUL DES CARACTERISTIQUES DU SPECTRE PROPRE DES CLATHRATES 152

3.1 ——— Contributions au moment des raies 153

3.1.1 —— Second moment global 153

3.1.2 —— Contribution du réseau 154

3.1.3 —— Contributions cage-encagé et de l'encagé seul 155

4 ——— COMPARAISON DES SECONDS MOMENTS DES SPECTRES LARGE BANDE EXPERIMENTAUX ET CALCULES POUR LES DIVERSES HYPOTHESES DE MOUVEMENT DE LA MOLECULE ENCAGEE 158

5 ——— CONCLUSION 161

ANNEXE 161

BIBLIOGRAPHIE 162

6 — ETUDE EN RMN LARGE BANDE DE QUELQUES CLATHRATES DE DIANIN 163

6.1 ——— PREPARATION DES CLATHRATES DE DIANIN 164

6.2 ——— EVOLUTION DES CLATHRATES 165

6.3 ——— SPECTRES DE RESONANCE PROTONIQUE 168

BIBLIOGRAPHIE 175

Appendice — CRISTALLOGENESE DE MONOCRISTAUX DE QUELQUES CLATHRATES D'HYDROQUINONE ET DE DIANIN 176

- PREPARATION DES MONOCRSITAUX 177

Fabrication des germes 177
Fabrication des cristaux 178

- ORIENTATION DES CRISTAUX 182

Introduction

L'étude des propriétés physiques des cristaux moléculaires constitue l'un des axes de recherches proposés aux Membres du Département de Physique Cristalline et de Chimie Structurale. Elle s'inscrivait dans un objectif commun défini par la R.C.P. n° 2 du C.N.R.S. "Le Solide Moléculaire". Les premiers travaux du groupe ont notamment porté sur l'explicitation des mécanismes de réorientation moléculaire dans les composés formés de molécules ayant grossièrement la forme d'un cylindre aplati (dérivés du benzène penta ou hexasubstitué, notamment par des groupements méthyles).

La conjugaison de différentes techniques, principalement radiocristallographie, absorption hertzienne, spectroscopies infra-rouge et Raman, a permis la mise en évidence de modèles de désordre (G.CHARBONNEAU) ou la caractérisation de changements de phase très lentes ou de l'existence simultanée de plusieurs phases dans les composés plastiques (Y. BALCOU).

Le comportement des protons, difficile à caractériser dans tous les cas (rayons X, absorption hertzienne pour les composés non polaires) a nécessité l'introduction de moyens d'investigation supplémentaires (résonance protonique) avec la certitude que l'emploi de composés à l'état pulvérisé ne conduisait qu'à des conclusions très partielles.

L'objectif de notre travail était de mieux caractériser, à l'aide de ces dernières techniques, en utilisant de préférence des monocristaux orientés fabriqués spécialement au Laboratoire, les phénomènes de réorientation moléculaire (sur le plan des mouvements, des orientations, des corrélations, des fréquences).

Notre intérêt s'est porté, en premier lieu, sur des cristaux moléculaires dans lesquels les molécules en mouvement sont soumises à une forte interaction de la part de leurs voisines (iododurène, durène, chlorodurène).

La réorientation des groupements CH_3 est un phénomène général, même à très basse température ; le processus n'en est cependant pas simple. Il peut dépendre de la nature des composés et de la géométrie des substituants.

Le choix des composés s'explique par la nécessité de faire des hypothèses sur le positionnement des noyaux résonnants étant donnée la sensibilité des interactions décelées (en $1/r^6$) et l'effet de non étouffement des indications par la connaissance de l'orientation du champ magnétique dans le cristal.

Dans l'iododurène, seules existent des possibilités de réorientation des groupements CH_3, et notre étude porte sur la corrélation des mouvements pour les substituants. Pour le durène, bien que statistiquement rigide, il devient nécessaire de prendre en compte le phénomène de libration de la molécule.

Le composé de chlorodurène, dont la molécule possède une symétrie supplémentaire, présente un phénomène de réorientation d'ensemble de la molécule dont le mécanisme sera discuté.

Dans tous ces composés, la résonance protonique, si elle ne permet pas de différencier nettement toutes les hypothèses de mouvement, exclut cependant certains types de mouvements indépendants précédemment proposés dans la littérature.

En second lieu, notre intérêt s'est porté sur l'explicitation de certaines interactions pour des molécules faiblement couplées entre-elles et présentes à l'état solide sous forme d'inclusions dans les

lacunes d'un réseau régulier (clathrates).

Notre objectif était alors de montrer *le comportement à l'état solide de dérivés substitués du benzène, non soumis à l'interaction de molécules identiques*. (Pour cela nous avons utilisé le réseau de Dianin). Il était également intéressant de *montrer que l'on peut mieux caractériser le type de mouvement des molécules incluses par l'utilisation de monocristaux*. Pour cela nous avons étudié les clathrates d'hydroquinone avec pour inclusions des molécules de CH_3OH, HCOOH, CH_3CN, molécules qui provoquent des distorsions croissantes de la cage.

Pour les clathrates de dianin, nous avons principalement élaboré un modèle schématique de cage pour rendre compte des résultats observés lors de l'examen en résonance protonique.

Pour les clathrates d'hydroquinone, une abondante littérature ne permet pas toujours d'éclairer, de façon cohérente, les différents aspects d'une investigation que nous avons voulue systématique. Nous nous sommes préalablement appliqués à montrer l'origine d'une raie étroite (2.10^{-2} Gauss) visible en large bande, nous attachant ensuite, à partir d'hypothèses de mouvements résultant principalement d'études antérieures (infra-rouge, absorption hertzienne, rayons X) à confronter les résultats expérimentaux de variations du second moment de raie d'absorption pour les différentes orientations du champ magnétique avec les mêmes phénomènes calculés en tenant compte des différentes contributions à ce second moment (interaction cage-encagé, protons de la cage, protons de l'encagé).

La réalisation de ces objectifs a nécessité, de façon complémentaire, l'élaboration et l'orientation de monocristaux de taille importante ainsi que la maitrise du calcul programmé.

Ce mémoire est complété par une synthèse introductive des résultats théoriques de l'influence sur le champ local, à l'endroit du proton détecteur de la symétrie et de la dynamique des substituants protonés constituant le milieu environnant.

1 _ Caractéristiques générales de la résonance magnétique nucléaire

1.1 ——— NOTATIONS

- Pour le noyau, la correspondance entre le moment magnétique total et le moment cinétique s'écrit :

$$\vec{\mu} = g \frac{e}{2M_p} \vec{J}$$

e : charge de l'électron
M_p : masse du proton
g : facteur de Landé nucléaire
$\vec{J}$: moment cinétique.

- La projection sur un axe quelconque du moment de spin nucléaire est quantifiée. Cette projection est égale à un nombre entier de fois $\hbar$.

La valeur maximale de la projection est :

$$I\hbar$$

I : nombre quantique de spin

Les autres valeurs possibles seront l'une des 2I + 1 valeurs :

$$I\hbar,\ (I-1)\hbar,\ (I-2)\hbar,\ \ldots\ldots\ldots,\ -I\hbar$$

Remarque sur les valeurs de I :

A (nombre de masse) impair	:	spin 1/2 entier	$C\ell^{35}(3/2)$, $H^{1}(1/2)$
A et Z pairs	:	spin nul	C^{12} , O^{16}
A pair et Z impair	:	spin entier	$H^{2}(1)$, $N^{14}(1)$

- γ : rapport magnétogyrique

$$\gamma = \frac{\mu}{I\hbar}$$

μ : valeur maximale du moment magnétique

$I\hbar$: valeur maximale du moment cinétique.

- μ_o : magnéton nucléaire. C'est le moment nucléaire d'un proton de spin 1/2.

$$\mu_o = \frac{e\hbar}{2M_p}$$

donc : $\mu = g \cdot \mu_o \cdot I$ $\qquad \gamma\hbar = g \cdot \mu_o$

$$\mu_o = 5{,}04.10^{-24} \text{ erg/gauss}$$

Pour le proton : $I = 1/2$

$$g = 5{,}58$$

$$\gamma = 2{,}67.10^{4} \text{ rad/Gauss}^{2}$$

1.2 ——— GENERALITES

La susceptibilité nucléaire statique est égale à :

$$\frac{N\gamma^2.\hbar^2}{3kT} \cdot I(I+1)$$

Elle est inférieure à la susceptibilité électronique d'un facteur 10^{-6} à 10^{-8}.

Si un noyau de spin $\vec{J}$ est placé dans le champ $\vec{H}_o$, l'hamiltonien d'interaction s'écrit :

1 $$H = - \vec{\mu}.\vec{H}_o = - \mu_z.H_o \qquad (H_o \text{ selon oz})$$

2 $$H = - \gamma\hbar \, Iz.H_o$$

Il est traité comme une perturbation de l'hamiltonien en champ nul ; à chaque valeur propre m de Iz correspond un état stationnaire de H et le niveau d'énergie correspondant est :

3 $$Em = \langle Im \,|H|\, Im\rangle = - \gamma\hbar \, m \, H_o$$

La résonance nucléaire s'observe avec un rayonnement de fréquence telle que :

4 $$h\nu = E_{m+1} - E_m$$

5 $$\omega = \gamma.H_o$$

Pour un champ de 10.000 Gauss, la fréquence de résonance du proton serait 42,6 MC/s. Pour le spin électronique la fréquence de résonance serait 28.000 MC/s, c'est-à-dire loin du domaine de la résonance nucléaire.

Les moments nucléaires sont protégés des interactions extérieures (mieux que les moments de spin électronique) ceci explique que malgré la petitesse de la susceptibilité nucléaire, on ait employé avec succès la méthode de la résonance pour étudier les transitions entre les niveaux d'énergie car celle-ci est aiguë.

Le champ H_o utilisé est élevé (de l'ordre de 10.000 Gauss) pour permettre à la différence des populations des niveaux énergétiques (donnée par la statistique de Boltzmann) d'être significative.

L'étude des transitions Zeeman par R.M.N. ne fait pas intervenir l'émission spontanée. En effet, le rapport du nombre de transitions induites au nombre de transitions spontanées est égal à :

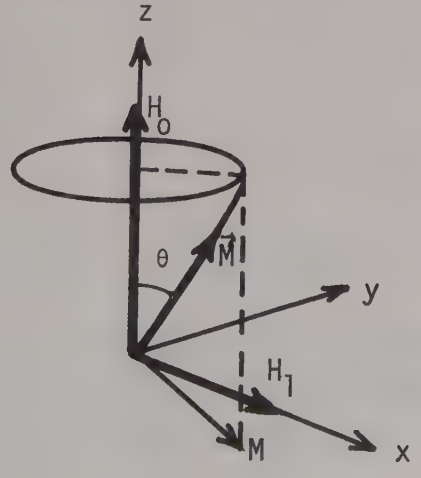
$$\frac{1}{8\pi\ h}\ \rho_\nu . \lambda^3$$

ρ_ν : densité spectrale d'énergie

Ce rapport est proportionnel au nombre de photons dans le cube de côté λ. λ est grand ainsi que ρ_ν puisque des faibles puissances permettent l'émission d'un grand nombre de photons par bande de fréquence (l'imprécision $\Delta\nu$ sur la fréquence du rayonnement est $< \Delta E/h$ des niveaux entre lesquels est induite la transition). La description de l'émission induite n'exige donc pas une description quantique du champ magnétique.

Le modèle de Bloch du gyroscope aimanté est une image simple du phénomène de résonance.

1



Sous l'effet du champ H_o, le moment nucléaire $\vec{M}$ effectue un mouvement de précession autour de H_o de pulsation $\omega_o = \gamma . H_o$.

L'aimantation se décompose en deux composantes Hz et M le long de H_o et dans le plan perpendiculaire. Soumis à l'action du champ tournant H_1, le moment prend une inclinaison θ

d'autant plus grande que la fréquence du champ tournant est proche de ω_o.

A la résonance il peut y avoir retournement du moment si le champ H_1 est trop fort.

L'introduction d'un champ tournant H_1 modifie l'hamiltonien du noyau.

6 $$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_o + \mathcal{H} + \mathcal{H}_1(t)$$

$\mathcal{H}_o$: Hamiltonien en champ nul
$\mathcal{H}$: Hamiltonien Zeeman
$\mathcal{H}_1(t)$: Hamiltonien dû au champ R.F.

Le troisième terme permet de préciser le passage entre les niveaux déterminés précédemment par les deux premiers termes :

7 $$\mathcal{H}_1(t) = - \mu . H_1$$

8 $$\mathcal{H}_1 = \gamma\hbar \left(I_x \frac{H_1}{2} \cos \omega t + I_y \frac{H_1}{2} \sin \omega t\right)$$

Posant :

9 $$I_+ = I_x + iI_y$$

10 $$I_- = I_x - iI_y$$

11 $$\mathcal{H}_1 = - \gamma\hbar \left(I_+ \cdot \frac{H_1}{2} e^{-i\omega t} + I_- \cdot \frac{H_1}{2} e^{i\omega t}\right)$$

$\langle m|\mathcal{H}_1|m'\rangle$ est différent de zéro pour $\Delta m = |m-m'| = 1$.

La probabilité de transition est également maximale pour la transition entre les états propres successifs de l'Hamiltonien statique c'est-à-dire les niveaux d'énergie définis précédemment.

Les transitions $\Delta m = |m-m'| = 2$ nulles avec un calcul limité au premier ordre sont différentes de 0 lorsqu'on l'étend au deuxième ordre. La probabilité de transition bien que maximale est cependant très faible.

Le champ H_1 sur lequel nous n'avons fait aucune hypothèse doit être perpendiculaire à H_o pour obtenir la meilleure condition de résonance $H_1(t)$ ayant la forme 11.

La probabilité de transition entre les états $|m>$ et $|m+1>$ de l'Hamiltonien non perturbé par $H_1(t)$ sera :

12 $$P = |<m+1|\ U(t,o)\ |m>|^2$$

$U(t,o)$ étant défini par l'opérateur d'évolution :

13 $$i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} = H.U$$

Au premier ordre, on aura :

14 $$Pm\to m+1 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_o^t e^{i\omega_o \tau} <m+1\ |H_1(\tau)|\ m>\ d\tau \right|^2$$

ω_o : pulsation de résonance

15 $$Pm\to m+1 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_o^t e^{i\omega_o \tau} <m+1\ \left| -\gamma\hbar \frac{H_1}{2} I_+ e^{-i\omega\tau} \right|\ m>\ d\tau \right|^2$$

H_1 : composante transversale du champ alternatif

16 $$Pm\to m+1 = \gamma^2 \frac{H_1^2}{4} \left| <m+1\ |I_+|\ m> \right|^2 \left| \int_o^t e^{i(\omega_o-\omega)\tau} .d\tau \right|^2$$

Si on envisage la transition entre l'état m et un état m' appartenant à une bande d'énergie centrée sur celle de m+1, $g(\omega)$ représente la densité des états m'.

La probabilité de transition par unité de temps est :

17 $$\frac{dP_{m\ m+1}}{dt} = \frac{\pi\gamma^2 H_1^2}{2} \left| \langle m+1 \left| I_+ \right| m \rangle \right|^2 . g(\omega)$$

Cette probabilité proportionnelle à la composante transversale H_1 sera maximale avec elle, c'est-à-dire pour le champ alternatif perpendiculaire à H_o. Notons que la composante du champ alternatif situé le long de H_o conduit à une probabilité de transition proportionnelle à :

18 $$\langle m' \left| I_z \right| m \rangle$$

c'est-à-dire nulle lorsque m' est différent de m. Elle est donc nulle pour la résonance ($\Delta m = \pm 1$).

1.3 ——— SATURATION

Le champ excitateur H_1 étant disposé perpendiculairement au champ H_o, l'absorption d'énergie dans l'échantillon peut être attribuée à une susceptibilité χ dite perpendiculaire (par opposition à la susceptibilité longitudinale qui apparaît dans la direction du champ).

Cette susceptibilité est responsable de l'aimantation transversale, aimantation qui n'est pas nécessairement colinéaire à H_1.

On appellera χ' et χ'' les susceptibilités en phase et en quadrature avec H_1.

19 $$\chi = \chi' - j\chi''$$

Les valeurs moyennes de χ' et χ'' sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig.

Contrairement à la susceptibilité longitudinale, les relations de Kramers-Kronig ne sont valables que lorsque les lois des phénomènes sont indépendantes de l'amplitude. Pour un certain seuil de H_1, la loi $M = \chi.H_1$ n'est plus valable ; on atteint un seuil de saturation.

Nous pouvons remarquer que les relations de Kramers-Kronig prouvent l'équivalence des phénomènes observés lorsqu'on détecte la résonance magnétique par la variation de résistance (absorption) ou de self (dispersion) de la bobine excitatrice du champ alternatif.

Le seuil de saturation donne lieu à un comportement différent des signaux observés en absorption ou dispersion. Le signal d'absorption tend vers 0 tandis que le signal de dispersion reste constant. Un champ H_1 élevé provoque un retournement complet du moment nucléaire le long de H_o ; le travail du champ transversal est nul ainsi que l'absorption. Pour la dispersion on peut remarquer que les maxima se produisent pour une pulsation différente de ω_o ce qui autorise des variations du vecteur aimantation différentes de π et lui conserve une valeur transversale importante lorsque H_1 est élevé.

La puissance absorbée est proportionnelle à χ''. En effet, dans le plan transversal à H_o, le champ tournant à la pulsation ω_o et d'amplitude H_1 induit une aimantation de la forme :

20 $$M = \chi' \, 2H_1 \cos \omega_o t + \chi'' \, 2H_1 \sin \omega_o t$$

La puissance absorbée est :

21 $$Pa = \nu \int_o^{1/\nu} 2H_1 \cos \omega_o t \, \frac{dM}{dt} \, dt$$

22 $$Pa = 2H_1^2 \, \chi'' \, \omega_o$$

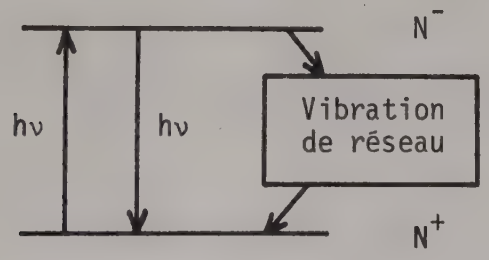
La fréquence des chocs de l'agitation thermique étant très supérieure à la fréquence du champ de radiofréquence, vis à vis des phénomènes thermiques, la susceptibilité pourra être considérée comme statique. Elle suit la loie de Curie en 1/T, ce qui permettra d'augmenter l'intensité des phénomènes en abaissant la température.

1.4 ——— INTERACTIONS

Nous avons déjà supposé l'existence d'une bande d'énergie entourant le niveau défini par le nombre quantique magnétique m (18). La raie d'absorption aura une certaine largeur et sa forme est déterminée par une fonction $g(\omega)$. Nous distinguerons dans l'échantillon le système de spin du reste que nous appelons le "réseau". Dans le champ H_o, pour un proton, le niveau inférieur étant plus peuplé que le niveau supérieur, (facteur e $\gamma\hbar H_o/kT$) le champ R.F. induit des transitions qui tendent à égaliser les populations en l'absence d'interaction spin-réseau. Le couplage spin-réseau dissipe l'énergie des spins et des transitions vont s'opérer en sens inverse jusqu'à une situation d'équilibre et une absorption permanente. La saturation apparaîtra cependant si par suite d'un champ fort le couplage spin-réseau est insuffisant.

On distingue habituellement deux sortes de couplages : le couplage du spin avec le réseau cristallin (spin-réseau) et le couplage du spin avec les autres spins (spin-spin). A chaque sorte de couplage est associé un temps de relaxation que l'on note respectivement T_1 ou T_2. A un fort couplage est associé un temps de relaxation court.

2



Considérons le cas des deux niveaux d'énergie du spin 1/2.

A l'équilibre thermique :

23

$$\frac{N^-}{N^+} = e^{-\hbar\omega_o/kT}$$

T : température du réseau

Avec $n = N^+ - N^-$, si on applique le champ de radiofréquence H_1, nous avons :

24 $$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{R.F.} + \left(\frac{dn}{dt}\right)_{S.R.}$$

S.R. : Spin-Réseau

Le taux de transitions $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{R.F.}$ produit par le champ radiofréquence est :

25 $$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{R.F.} = -\frac{1}{4}\,\pi \cdot \gamma^2 H_1^2 \cdot g(\omega-\omega_o)\, n$$

Le taux de transitions $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{S.R.}$ produit par l'interaction spin-réseau est :

26 $$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{S.R.} = \frac{n_o - n}{T_1}$$

où n_o est la valeur de n à l'équilibre thermique.

La condition d'équilibre se traduit par $\frac{dn}{dt} = 0$

27 $$-\frac{1}{4}\,\pi \cdot \gamma^2 H_1^2\, g\,(\omega-\omega_o)\, n + \frac{n_o - n}{T_1} = 0$$

28 $$\frac{n}{n_o} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\,\pi.\gamma^2 H_1^2\, g(\omega-\omega_o)\, T_1}$$

La puissance absorbée sera :

29 $$Pa = -\hbar.\omega \left(\frac{dn}{dt}\right)_{R.F.}$$

Cette expression fait intervenir le facteur de saturation :

30 $$Z = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\,\pi.\gamma^2 H_1^2\, T_1\, g(\omega-\omega_o)}$$

Z représente également le rapport des excès de population à l'équilibre en présence ou en absence de champ de radiofréquence.

La saturation étant maximale pour le maximum de la fonction g, on pose :

31 $$T_2 = \frac{1}{2} g_{max}$$

Les deux temps de relaxation T_1 et T_2 correspondant à la durée de retour à une situation d'équilibre après perturbation, il est possible d'en donner une image. Le modèle gyroscopique peut être utilisé à condition de considérer le mouvement de l'ensemble des spins nucléaires.

En l'absence de H_o ou de H_1, seule l'agitation thermique régit le mouvement des aimants nucléaires. Etablissant H_o, on atteint un état d'équilibre après amortissement d'un état transitoire caractérisé par T_1 dit aussi temps de relaxation longitudinal. La résultante de l'aimantation transversale sera cependant nulle car ses composantes sont orientées au hasard dans le plan transversal.

Si on établit H_1, il y a mise au parallélisme des composantes transversales élémentaires après un temps T_2, temps de relaxation transversal, nécessaire pour vaincre les causes d'empêchement à la mise en phase du mouvement avec H_1 (couplages, impuretés). L'angle des moments avec H_o n'étant pas modifié, il n'y a pas d'absorption d'énergie.

Les effets responsables de T_1 agissent également pour fixer la valeur de T_2. Il s'en ajoute d'ailleurs d'autres (tous les couplages) ; c'est pourquoi T_2 est toujours inférieur à T_1.

1 | Bibliographie

E.R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, 1958.

D.J.E. INGRAM, *Spectroscopy at radio and microwave frequencies*, Butterworths, 1967, second edition.

P. GRIVET, *Résonance Paramagnétique Nucléaire*, C.N.R.S., 1955.

A. ABRAGAM, *Les principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, 1961.

J.H. CHEZEAU, *Thèse*, Bordeaux, 1970.

2 - Influence sur le champ local de la symétrie et de la dynamique de l'environnement

2.1 ——— GENERALITES

Les premières expériences de résonance sur les liquides pour mesurer la largeur de aire, ne rendaient compte que de l'inhomogénéité du champ. Dès 1948, les largeurs mesurées pour l'eau (10 mG) étaient en désaccord avec la valeur déjà calculée (0,10 mG) en ne tenant compte que de la composante à la fréquence de résonance du développement de Fourier du champ local variable. La vérification de cette largeur calculée a d'ailleurs conduit à la découverte d'une structure fine de la raie, liée à la forme de l'édifice chimique des composés.

La qualité des techniques expérimentales a donné un support aux conclusions émises sur les phénomènes de relaxation et d'élargissement des niveaux magnétiques en précisant la forme de raie $g(\omega)$.

Les principales causes de la forme ou de la structure des raies de résonance sont :

- les diverses interactions inter spin (interaction directe, indirecte, effet flip, flop, interaction d'échange, relaxation croisée).
- l'interaction due au diamagnétisme des charges électroniques.
- l'interaction quadrupolaire.
- l'interaction spin-réseau.

Il convient d'y ajouter d'autres causes inhomogènes comme l'inhomogénéité du champ directeur ou l'interaction entre des spins dont les fréquences de précession dans le champ sont différentes.

2.2 ——— IMPORTANCE DES DIFFERENTES INTERACTIONS

L'interaction spin-spin directe est prépondérante dans le cas des solides, le champ local créé par un proton à une distance de 1 Å étant de l'ordre de 1 Gauss.

Dans les liquides, cette contribution peut s'annuler par un phénomène de compensation ou devenir très faible. T_2, lié à cette interaction produit une incertitude sur la détermination des niveaux donnée par la relation de Heisenberg. Le déplacement chimique fournit une structure de raie de l'ordre de 10^{-2} Gauss dans un champ de 10.000 Gauss de même que l'interaction spin-spin directe.

Pour les liquides, l'interaction quadrupolaire peut provoquer des effets d'élargissement de l'ordre de 10^{-2} Gauss par diminution de T_1. L'effet de la relaxation spin-réseau est variable car T_1 dépend beaucoup du mécanisme de la relaxation. Pour les solides, T_1 étant en général supérieur à 10^{-1} s, les largeurs de raies (données par la relation de Heisenberg $\Delta W.T_1 = h.\Delta\nu.T_1 \simeq h$) conduisent à des largeurs $\Delta\nu$ de l'ordre de $1/T_1$, c'est-à-dire inférieures à 10 Hz (ou 2.10^{-3} Gauss pour un proton).

2.3 ——— INTERACTION SPIN-RESEAU

Dans un solide diélectrique, l'entourage des spins est constitué par le réseau dans lequel l'énergie thermique se transmet par les vibrations des atomes, c'est-à-dire les phonons. L'ensemble des spins étant un système thermodynamique bien isolé énergétiquement du milieu on peut définir une température de spin T_S par le rapport des populations des deux niveaux Zeeman intervenant dans la résonance :

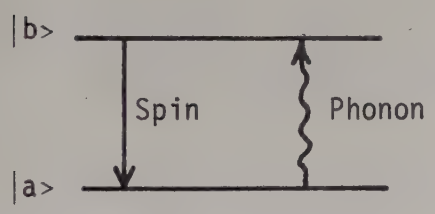
1

$$\frac{n^+}{n^-} = e^{\frac{\gamma \hbar H_o}{kT_S}}$$

La température de spin infinie correspond à l'égalité des populations, c'est-à-dire un mécanisme de relaxation inexistant.

En l'absence de mouvements moléculaires, le mécanisme de la relaxation (cas I = 1/2) peut faire intervenir soit les deux niveaux |a> et |b> de l'état fondamental, soit ces deux niveaux et le premier niveau excité |c>.

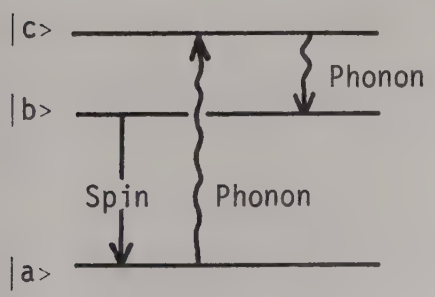
1



Aux basses températures, le refroidissement du système des spins, en même temps qu'il provoque la transition |b> vers |a> correspond à l'émission d'un phonon de même énergie.

La transition inférieure du spin de |b> vers |a> peut également s'accompagner de l'émission d'un phonon d'énergie correspondant à la transition |a> vers |c> et de l'absorption d'un autre phonon |c> vers |b> pour la conservation de l'énergie.

2



Ce processus, qui intervient aux températures élevées, met en jeu la totalité du spectre des phonons.

Les deux processus intervenant simultanément, T_1 est lié à la température selon une relation de la forme :

2 $$\frac{1}{T_1} = AT + BT^9$$

A et B sont des constantes relatives respectivement au premier et au deuxième processus, B étant très inférieur à A.

Remarquons toutefois qu'il existe d'autres processus de relaxation (par exemple par les impuretés paramagnétiques constituant un troisième système thermodynamique).

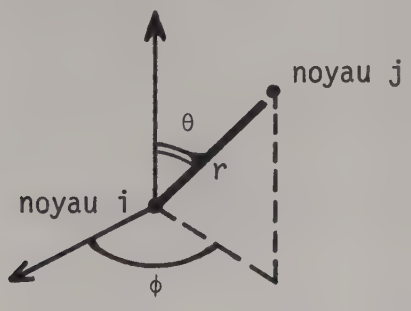
Dans un liquide, le retour du niveau d'énergie élevé au niveau inférieur se fait avec émission d'un phonon $\hbar\omega_o$. D'après la conservation du moment cinétique, le champ magnétique induisant cette transition est situé dans le plan perpendiculaire au champ imposé H_o. Le champ magnétique est le champ local lié au mouvement thermique des molécules porteuses de spin qui constituent le réseau. Le champ est une fonction aléatoire, décomposable en série de Fourier, dont il doit exister une composante à la fréquence de résonance. La vitesse de la relaxation est donc un des facteurs agissant sur T_1.

Le spectre d'agitation thermique est donné par la théorie [5][6] en fonction du paramètre τ_c (temps de corrélation nécessaire pour qu'une distribution moléculaire soit remplacée par une configuration indépendante).

Pour des moments identiques :

3 $$\frac{1}{T_1} = 2W = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2.I(I+1)\left[J_{(1)}(\omega_o) + J_{(2)}(2\omega_o)\right]$$

3



$J_{(p)}$: densité spectrale globale correspondant aux fonctions d'espace $Y_{(p)}$.

4 $$Y_{(1)}j = \sin\theta.\cos\theta.e^{i\phi}.r^{-3}$$

5 $$Y_{(2)j} = \sin^2\theta . e^{2i\phi} . r^{-3}$$

Pour une réorientation isotrope, on admet [7] que la fonction de corrélation des fonctions d'espace $Y_{(p)}$ prend la forme simple :

6 $$K_{(p)}(\tau) = |\overline{Y_{(p)}}|^2 . e^{-\tau/\tau_c}$$

Admettant le même temps de corrélation pour les deux fonctions $Y_{(p)}$, T_1 devient :

7 $$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \gamma^4 . \hbar^2 \frac{I(I+1)}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_o^2 \tau_c^2} \right]$$

soit une expression de la forme :

8 $$\frac{1}{T_1} = \frac{C_1 \tau_c}{1+4\pi^2 \nu_o^2 \tau_c^2} + \frac{C_2 \tau_c}{1+16\pi^2 \nu_o^2 \tau_c^2}$$

- pour $\tau_c << \frac{1}{2\pi\nu_o}$

9 $$\frac{1}{T_1} \simeq (C_1 + C_2) \tau_c$$

(cas des liquides non visqueux).

- pour $\tau_c >> \frac{1}{2\pi\nu_o}$

10 $$T_1 = \frac{16\pi^2 \nu_o^2 \tau_c}{(4C_1+C_2)}$$

2.4 ——— GENERALITES SUR L'INTERACTION SPIN-SPIN

Lorsqu'on considère deux moments nucléaires identiques de l'échantillon soumis au champ de résonance, chaque moment soumis à un mouvement de précession dans le champ imposé H_o, crée à l'endroit de l'autre un champ dit "local" décomposable en deux composantes, l'une parallèle à H_o, l'autre perpendiculaire à H_o et tournant autour de ce champ à une fréquence proche de celle de la résonance.

Ce champ local tournant peut induire des transitions du deuxième dipôle avec conservation de l'énergie (effet Flip-Flop). Il y a ainsi réduction de la durée de l'état de spin et abaissement de T_2 |6||8|.

La composante longitudinale du champ local H_ℓ modifie la condition de résonance qui devient :

11 $$\omega_o = \gamma (H_o + H_\ell)$$

Comme il y a plusieurs dipôles agissants, il y a distribution des fréquences de résonance.

Le champ local étant en μ/r^3, la composante H_ℓ produit un élargissement des niveaux, de l'ordre de μ^2/r^3, auquel est associé un temps de relaxation T_2 donné par la relation de Heisenberg :

12 $$\frac{\mu^2}{r^3} \cdot T_2 \simeq \frac{h}{2\pi}$$

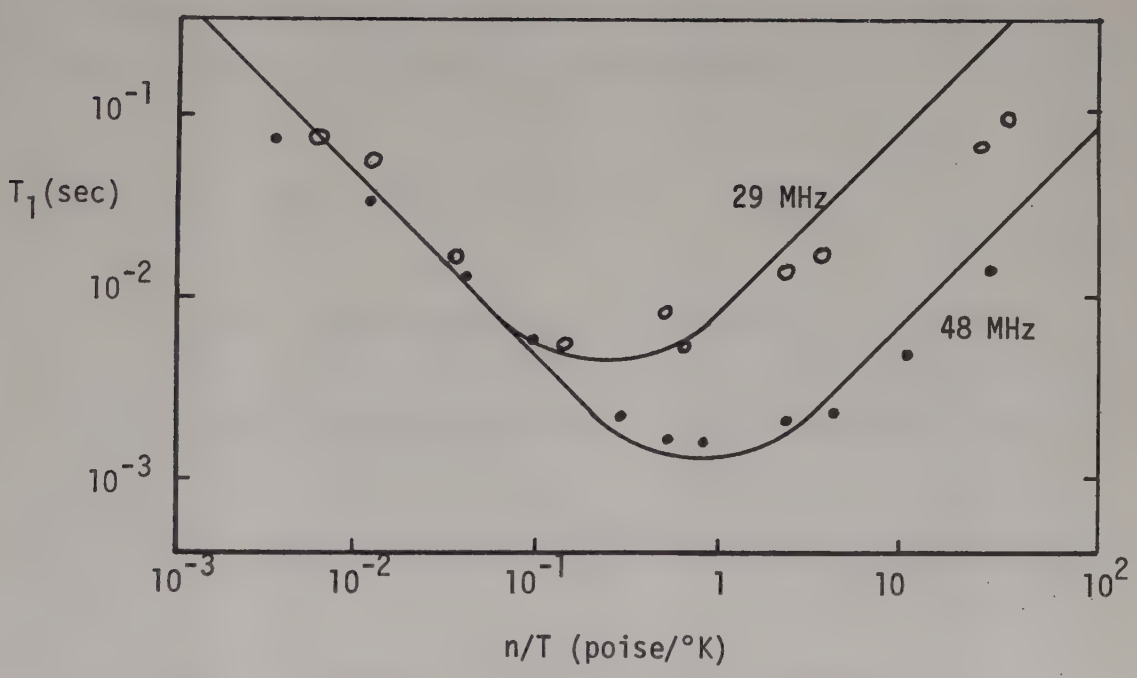
Ce temps T_2, lié à la forme de la raie, est la constante de temps avec laquelle s'annulent les termes non diagonaux de l'opérateur densité des fonctions du système des spins (T_1 étant d'ailleurs la constante de temps avec laquelle les termes diagonaux atteignent leur valeur d'équilibre).

Dans les liquides, la structure de la courbe de résonance est surtout liée à l'interaction électron-spin, quant à la largeur de chaque raie, elle est encore liée à l'interaction dipolaire entre les spins dont les distances sont fluctuantes avec le mouvement thermique des molécules.

Dans la région du minimum ($2\pi\nu_o\tau_c \simeq 1$) T_1 est faible et sa contribution à la largeur est notable. Elle est du même ordre de grandeur que T_2 car les deux composantes de l'aimantation transversale et longitudinale sont soumises au même champ fluctuant. Si $2\pi\nu_o\tau_c \simeq 1$, τ_c est très inférieur à la période de résonance et la rotation de la composante transverse est sans importance. Les deux processus de relaxation sont du même ordre et contribuent à la largeur de la raie.

Glycérine |7|

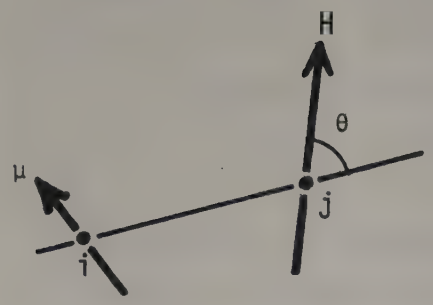
4



Le champ créé en j par le spin i est :

$$k \cdot \mu \, (3\cos^2 -1) \, r_{ij}^{-3}$$

5



avec $\mu = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}$

Introduisant la fonction d'espace $Y_{(o)} = (3\cos^2\theta - 1)\, r^{-3}$, le carré moyen du champ local est :

13 $$\overline{H_\ell^2} = k \, \gamma^2 \, \hbar^2 \, I(I+1) \sum_j Y_{(o)j}^2$$

Notons que la fonction d'espace $Y_{(o)}j$ intervenant dans l'expression de l'énergie dipolaire est la seule reliée à T_2 car elle ne change pas le nombre quantique magnétique m.

Dans un liquide $Y_{(o)}j$ fluctue, et seules importent les composantes basse fréquence (ν_1 petit) du spectre de Fourier :

14 $$\overline{H_\ell^2} = k \, \gamma^2 \, \hbar^2 \, I(I+1) \int_{-\nu_1}^{+\nu_1} J_{(o)}(\nu) . d\nu$$

$J_{(o)}(\nu)$: densité spectrale correspondant à $Y_{(o)}$

Après transformation en fréquence et remplacement de k par 3/4 :

15 $$(\delta\nu)^2 = \frac{3}{8\pi^3} \gamma^4 \hbar^2 \, I(I+1) \sum_j \left|\overline{Y_{(o)j}}\right|^2 (\text{Arctg } 2\pi\nu_1 \tau_{cj})$$

Les temps de corrélation sont courts dans le liquide :

$$2\pi\nu_1\tau_{cj} \ll 1$$

$$\text{Arctg } 2\pi\nu_1\tau_{cj} \sim 2\pi\nu_1\tau_{cj}$$

16 $$(\delta\nu)^2 = \frac{3}{4} \frac{\nu_1}{\pi^2} \gamma^4 \hbar^2 \, I(I+1) \sum \left|\overline{Y_{(o)j}}\right|^2 \tau_{cj}$$

La largeur diminue rapidement lorsque la température augmente car τ_{cj} est inversement proportionnel à T.

Dans les solides, les effets de la composante longitudinale du champ local et l'effet Flip-Flop sont importants. On peut alors caractériser l'interaction dipolaire par T_2. L'importance de cette interaction dans les composés solides justifie le paragraphe spécial qui va lui être consacré dans la suite.

Nous avons vu précédemment que $T_2 = \frac{1}{2}\, g(\nu)$ maximum. T_2 est relié à la largeur à mi-hauteur ΔH d'une raie normée [10].

- Pour une courbe de Gauss :

$$\Delta H_{(Gauss)} = \frac{9{,}39.10^{-5}}{T_2(sec)}$$

- Pour une courbe de Lorentz :

$$\Delta H_{(Gauss)} = \frac{4{,}33.10^{-5}}{T_2(sec)}$$

R E M A R Q U E S

Le calcul de T_2 doit donc tenir compte de la forme de la courbe qu'on peut vérifier par un calcul de moment de raie.

Le moment d'ordre p de la fonction $g(\omega)$ est [11] :

17 $$M_p = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega-\omega_o)^p . g(\omega) . d\omega$$

Pour $g(\omega)$ paire autour de ω_o, les moments impairs sont nuls. Pour une courbe de Gauss,

18 $$g(\omega) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp \frac{-(\omega-\omega_o)^2}{2\Delta^2}$$

Δ : largeur quadratique moyenne

$$M_p = 1,3,5 \ldots (2p-1)\ \Delta^{2p} \qquad \text{et donc} \qquad \frac{M_4}{(M_2)^2} = 3$$

La largeur à mi-hauteur est de 2,36 Δ.

Pour une courbe de Lorentz :

19 $$g(\omega) = \frac{\delta}{\pi} \cdot \frac{1}{\delta^2 + (\omega - \omega_o)^2}$$

δ : demi largeur à mi-hauteur

L'intégrale des moments étant divergente, on limite la courbe à $|\omega - \omega_o| < \alpha$ (α étant largement supérieur à δ).

Alors : $$M_2 = \frac{2\alpha\delta}{\pi} \quad , \quad M_4 = \frac{2\alpha^3\delta}{3\pi} \quad \text{et} \quad \frac{M_4}{(M_2)^2} = \frac{\pi\alpha}{6\delta}$$

Une valeur expérimentale du rapport $M_4/(M_2)^2$ grande laissera supposer que la raie est plutôt Lorentzienne et affectée par d'autres interactions, notamment l'interaction d'échange.

La raie observée est souvent une raie élargie, superposition du phénomène produit par plusieurs groupements de spins, chaque groupement étant soumis à un champ de résonance différent. Chaque groupe de spins est responsable d'une raie gouvernée par T_2 mais l'ensemble est artificiellement élargi par l'inhomogénéité du champ H_o ou par l'interaction dipolaire entre spins résonnant à des fréquences de Larmor différentes. L'ensemble de la raie est relié à T_2, temps de relaxation d'origine instrumentale.

2.5 ——— RESONANCE PROTONIQUE DANS LES COMPOSES SOLIDES A STRUCTURE RIGIDE

2.5.1 ——— Intérêt de la résonance protonique |[12]||[13]|

Dans un composé solide diamagnétique, le système des spins nucléaires est en interaction avec des champs magnétiques d'origine externe ou interne. Il y a lieu de remarquer cependant que ce champ "local" interne est très inférieur aux champs appliqués, que l'interaction spin-orbite est pratiquement sans importance de même que les effets d'échange et l'influence des états excités du noyau. L'ensemble des spins étant faiblement couplé au réseau l'interaction spin-spin est supérieure à l'interaction spin-réseau et T_2, temps d'échange d'énergie entre deux spins adjacents est très inférieur à T_1. Cependant, T_1 est beaucoup plus faible que ne le prévoit la théorie de la relaxation par les vibrations de réseau car d'autres causes sont souvent prépondérantes : relaxation par les mouvements de réorientation moléculaire, les impuretés paramagnétiques ou les échanges d'énergie par couplage quadrupolaire.

Dans un composé solide monocristallin, il y a mise en évidence de l'anisotropie des interactions (dipolaire ou quadrupolaire) se traduisant également par l'anisotropie de T_1.

L'intérêt de la méthode de la résonance protonique pour les déterminations de paramètres structuraux réside dans sa sensibilité puisque le noyau détecteur a un moment nucléaire élevé, sa relative simplicité d'interprétation (le moment quadrupolaire est nul). Alors qu'aux rayons X les protons, atomes légers, ne donnent pas, ou peu d'informations, la R.M.N. complète les indications des rayons X précisant le rôle des protons dans la structure.

Chaque proton détecteur étant soumis au champ local (en μ/r^3) créé par ses plus proches voisins, en présence d'un petit nombre (2,3) les différentes raies de résonance donnent une structure caractéristique. Pour un plus grand nombre, les différentes raies individuelles sont très proches les unes des autres et se composent en une raie large résultante. Il est alors nécessaire d'étudier d'autres caractéristiques de la raie.

2.5.2 ——— Groupes de deux protons

De façon classique, en R.M.N., le champ local h créé par le noyau i à l'endroit de j dans la direction de H_o est :

20 $$h = Hr \cos\theta - H_\theta \sin\theta$$

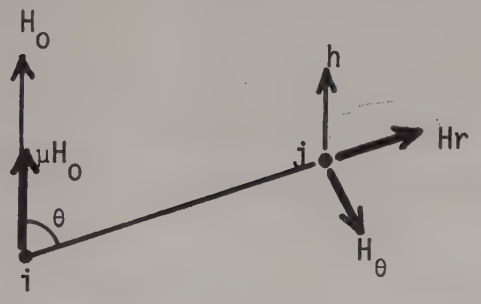
21 $$h = 2\mu \cos^2\theta/r^3 - \mu \sin^2\theta/r^3$$

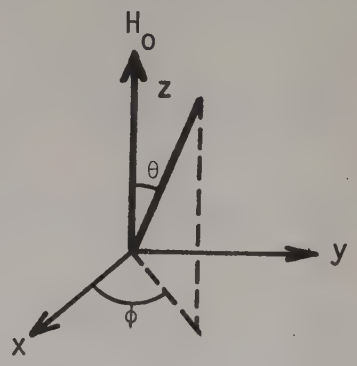
22 $$h = \mu/r^3 \,(3\cos^2\theta - 1)$$

De façon plus rigoureuse, le calcul mené par une méthode de perturbation est classique |5||6||14|.

L'énergie d'interaction entre deux dipôles magnétiques nucléaires est :

6





$$H_d = \gamma^2 \frac{\hbar^2}{r^3} \left| I_1 \cdot I_2 - 3\,(I_1 \cdot p)(I_2 \cdot p) \right|$$

$\hbar I$, $\hbar I_2$: opérateurs de spin

r : distance inter noyaux

p : opérateur vecteur unitaire allant d'un vecteur à l'autre

Introduisant les coordonnées sphériques :

$$H_d = \gamma^2 \frac{\hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F)$$

23 avec : $A = I_{z_1} I_{z_2} (1 - 3\cos^2\theta)$

24 $B = -\frac{1}{4}\left[I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+\right] \cdot (1 - 3\cos^2\theta)$

25 $C = -\frac{3}{2}\left[I_1^+ I_{z_2} + I_2^+ I_{z_1}\right] \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{-i\phi}$

26 $D = -\frac{3}{2}\left[I_1^- I_{z_2} + I_2^- I_{z_1}\right] \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{i\phi}$

27 $E = -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$

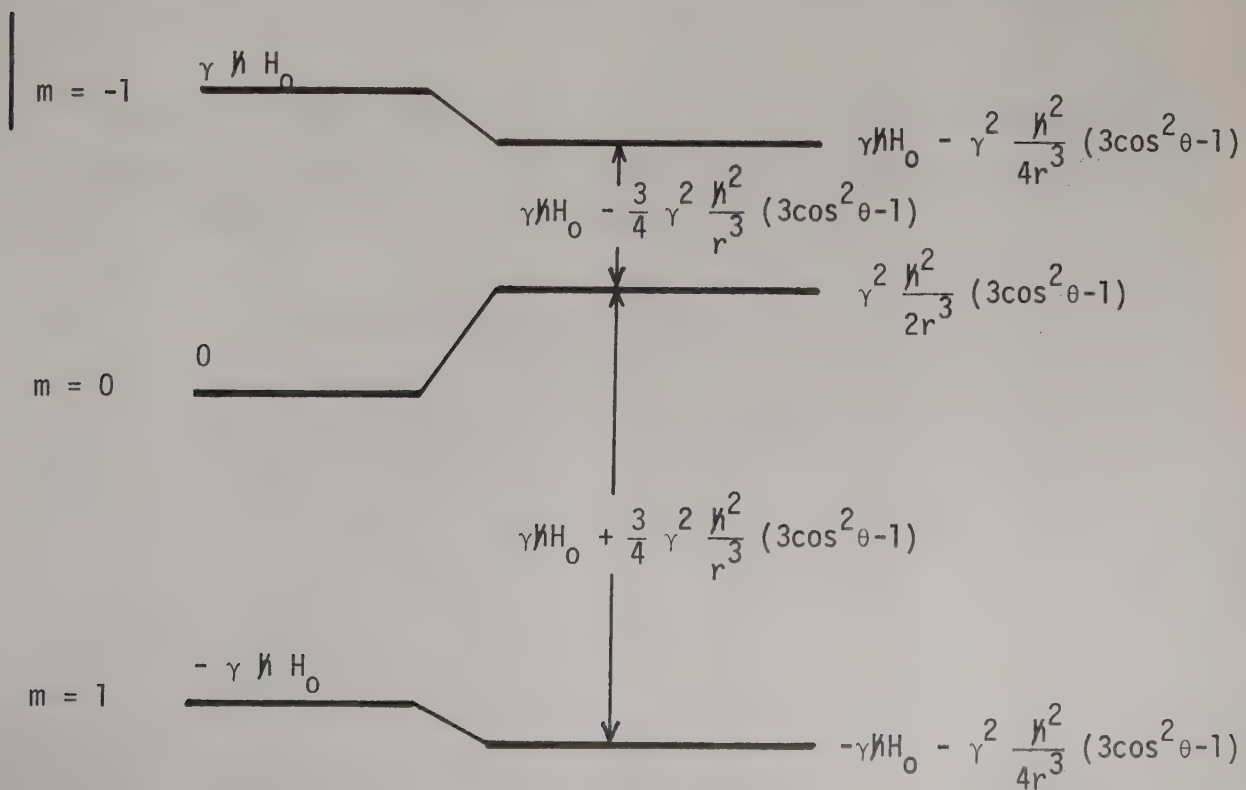
28 $F = -\frac{3}{4} I_1^- I_2^- \sin^2\theta\, e^{2i\phi}$

Seuls les termes C, D, E, F donnent lieu à une perturbation périodique de l'Hamiltonien d'interaction Zeeman.

Celui-ci est d'ailleurs le terme prépondérant de l'Hamiltonien total.

Le diagramme suivant |5| montre l'effet de perturbation de l'interaction dipolaire sur les niveaux Zeeman du système des deux spins :

7



Donc pour le cas de deux protons de spin 1/2, il y a résonance pour les champs :

29 $$H = H_o \pm \frac{3}{4} \frac{\gamma\hbar}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta)$$

ou

30 $$H = H_o \pm \frac{3}{2} \frac{\mu}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta)$$

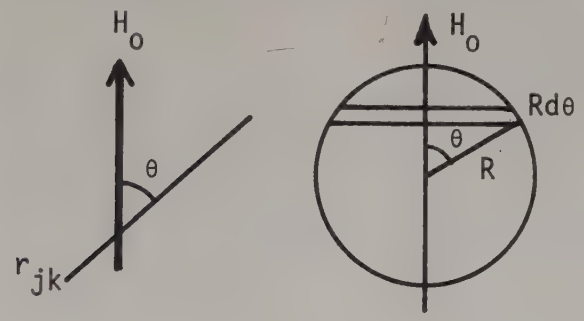
R E M A R Q U E

Avec deux spins 1/2 de nature différente (moments μ_1 et μ_2) la condition de résonance du noyau 1 est [5] :

31 $$H = H_o \pm \mu_2 \cdot r^{-3} (3\cos^2\theta - 1)$$

Il est à noter cependant que les autres protons du réseau contribuent à l'élargissement des deux raies.

8



Lorsque l'échantillon se présente à l'état pulvérisé, toutes les orientations des paires de protons sont également probables. La probabilité de réaliser une valeur de θ est :

32 $$P = \frac{2\pi R \sin\theta R\, d\theta}{4\pi R^2} = \frac{1}{2} \sin\theta\, d\theta$$

g(h), forme de la raie où $h = H - H_o$ est telle que :

33 $$\int_{-\infty}^{+\infty} g(h) \cdot dh = 1$$

or

34 $$h = \pm k \cdot \mu r^{-3} (3 \cos^2\theta - 1)$$

$k = 1$ ou $3/2$ selon que les noyaux sont différents ou identiques.

La probabilité pour qu'un noyau résonne entre les valeurs h et h + dh sera :

35 $$g(h) \cdot dh = \frac{1}{2} \sin\theta \cdot d\theta$$

or

36 $$dh = \pm k.\mu.r^{-3}\ 6 \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta$$

37 $$g(h) = \pm \frac{1}{2} \sin\theta \frac{r^3}{k.\mu.6 \cos\theta \cdot \sin\theta} = \pm \frac{r^3}{12k.\mu \cos\theta}$$

38 $$h = \pm k.\mu.r^{-3} \cdot 3\cos^2\theta \pm k.\mu.r^{-3}$$

39 $$\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3k.\mu.r^{-3}}} (h \pm k.\mu.r^{-3})^{1/2}$$

40 $$g(h) = \frac{r^3}{4\sqrt{3k.}} (1 \pm \frac{hr^3}{k.\mu})^{-1/2}$$

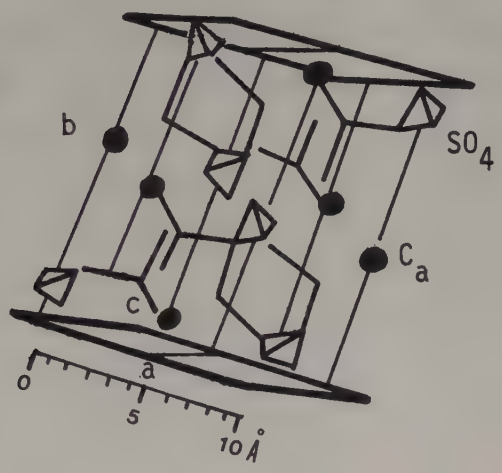
L'étude du profil de raie fournit encore le paramètre r dans ce cas car la séparation des deux pics asymptotes est $\Delta h = \pm k.\mu.r^{-3}$.

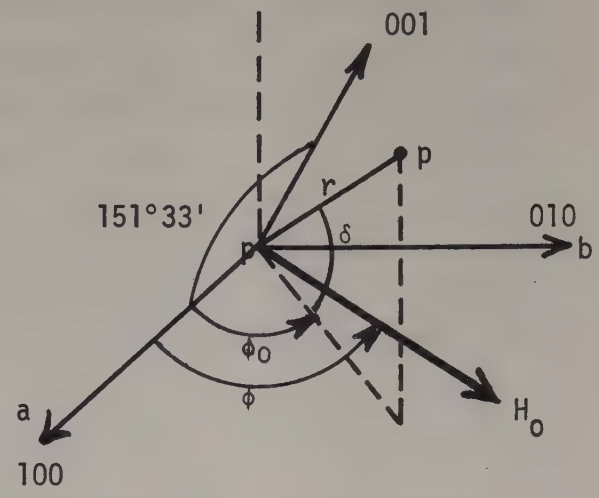
De tels cas de protons soumis à l'interaction d'un seul proton voisin existent dans certains hydrates. Pake [15] a pu ainsi préciser la distance proton-proton dans le cristal de gypse $CaSO_4$, $2H_2O$. Dans ce cristal, dont Wooster [18] a donné la structure, sont précisées les positions des atomes lourds, Ca, S, O. Les deux molécules d'eau sont relativement isolées l'une de l'autre. De simples conditions

de liaison font prévoir que l'oxygène des molécules d'eau est relié aux deux atomes d'oxygène les plus proches (appartenant à des ions SO_4^{--}) par une liaison H dont l'axe $C_a^H - O$ (de l'eau) est bissecteur.

La symétrie du dispositif montre d'autre part que l'axe proton-proton est parallèle à l'axe joignant les deux atomes d'oxygène (de SO_4^{--}) voisins et qu'il n'existe que deux possibilités d'orientations symétriques par rapport au plan 010.

9 | 10





La vérification de cette structure a été opérée sur un monocristal pour lequel le champ a été choisi balayer le plan 001. L'angle δ est connu, 19°5'.

On obtient donc un double système de deux raies dont les écartements sont :

41 $$\Delta H_1 = \frac{3\mu}{r^3}\left[3\cos^2\delta\cos^2(\phi-\phi_o) - 1\right]$$

42 $$\Delta H_2 = \frac{3\mu}{r^3}\left[3\cos^2\delta\cos^2(\phi+\phi_o) - 1\right]$$

Les écarts varient avec la valeur de ϕ et la courbe traduisant ΔH_1 et ΔH_2 en fonction de ϕ est identique aux courbes expérimentales pour $3\mu/r^3 = 10{,}8$ Gauss, c'est-à-dire $r = 1{,}58$ Å. Cette valeur était prévisible à partir des propriétés connues de l'eau gaz, mais la somme

des résultats traduisant la concordance des courbes calculées et expérimentales est une preuve de la justesse des hypothèses.

D'ailleurs la prise d'un seul spectre à l'état pulvérisé pouvait fournir ce paramètre r puisque la séparation entre les deux asymptotes (40) est de $3\mu/r^3$. L'erreur sur la détermination de la distance proton-proton est cependant plus grande que ne le prévoit le calcul d'erreur effectué à partir de cette valeur idéale de la distance inter-pics.

En réalité, il n'est pas possible d'affirmer que les deux systèmes de molécules d'eau sont indépendants les uns des autres ni soumis à l'effet d'élargissement des protons plus éloignés. Holcomb et Pedersen |17| ont calculé la forme de raie résultant de la perturbation d'une molécule d'eau par la voisine. Au lieu des deux raies théoriques de Pake, il y a maintenant 10 raies dont le pointé moyen est difficile. Le simple fait de l'élargissement par les protons un peu éloignés nous conduit à choisir pour forme de raie, au lieu de celle de Pake, $p(h) = p(H-H_o)$:

43 $$g(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(h) \cdot G(h) \cdot dh$$

G(h) est la forme de la composante centrée sur dh

Prenant pour G une courbe de Gauss :

$$G = e^{-h}/2\beta^2$$

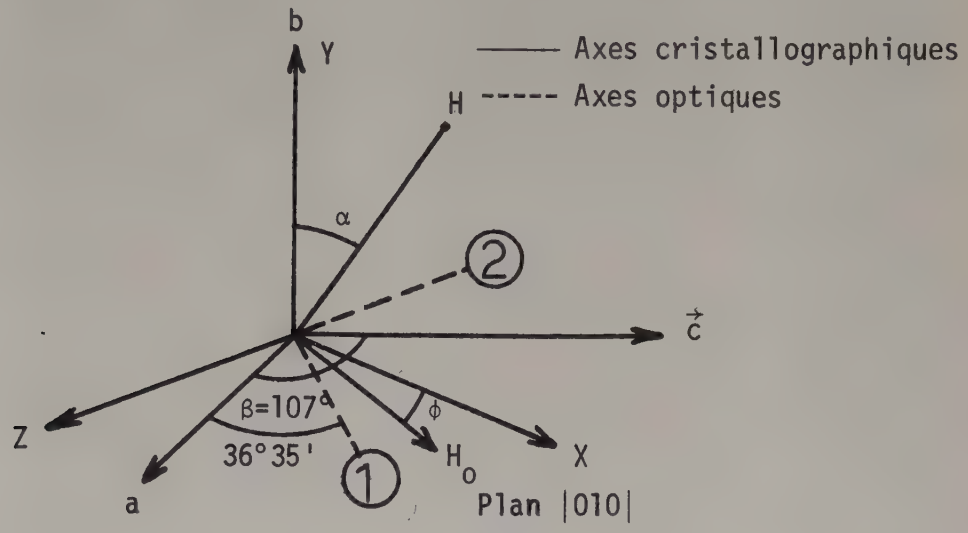
la largeur β peut être évaluée à partir de la valeur expérimentale la mieux définie des courbes de Pake sur monocristal (1,54 Gauss). Dans ces conditions l'écartement des deux maximums est plus faible que la pointe entre les valeurs asymptotiques théoriques $3\mu/r^3$.

Un autre sulfate Li_2SO_4, H_2O a été étudié par Soutif, Dreyfus et Ayant |11||19|. La structure a été fournie par Ziegler |21|. C'est un cristal monoclinique de groupe spatial $P\ 2_1$, avec un axe binaire helicoïdal suivant $\vec{b}$. Il y a deux molécules d'eau par maille.

On les place par hypothèse de telle façon que les H soient en pont entre l'atome d'oxygène de la même molécule et un atome d'oxygène du groupement sulfate choisi pour retrouver 105° pour l'angle H-O-H.

Le cristal est taillé sous forme d'un cylindre dont l'axe est parallèle à l'axe binaire $\vec{b}$. Le champ R.F. est parallèle à cet axe et le champ H_o Zeeman lui est perpendiculaire (H_o dans le plan $\vec{a}$, $\vec{c}$).

11



Si α est l'angle de HH avec l'axe binaire et ϕ l'angle du champ avec le plan HH-O (HH étant pris dans le plan XOY)

$$\cos \theta = \sin \alpha \cos \phi$$

(ϕ n'est déterminé qu'à une constante près)

L'observation de la variation en fonction de ϕ du second moment de la raie, second moment dont la valeur théorique sera donnée plus loin, permet de déterminer deux valeurs possibles pour α, r étant déterminé au préalable par une mesure du second moment pour une poudre (valeur ne dépendant que du seul paramètre géométrique r).

$$\alpha_1 = 46° \qquad \alpha_2 = 75°$$

L'examen de la structure en doublet de la raie permet de confirmer l'une des deux valeurs de α puisque ΔH, séparation des deux raies, vaut ici :

44 $$\Delta H = 3 \frac{\mu}{r^3} (3 \cos^2 \phi \sin^2 \alpha - 1)$$

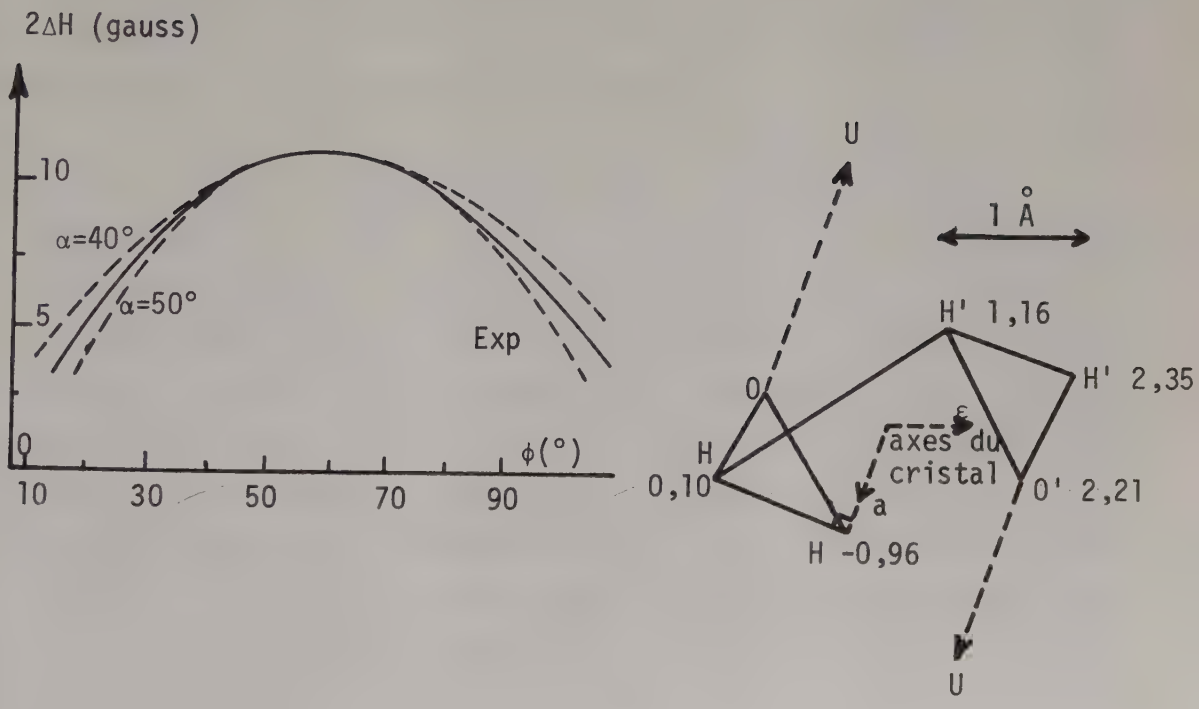
r étant fixé à la valeur attendue 1,57 Å il n'y a qu'une seule valeur de α qui permette l'accord théorie - expérience $\alpha = 46°$ (c'est l'une des valeurs déterminées précédemment). Pour $\alpha_1 = 75°$, il n'y a accord que pour r = 1,93 Å, valeur inacceptable de la distance HH.

Sur la figure suivante, on a tracé les courbes calculées pour deux valeurs de α distantes de 10°, ce qui permet d'exprimer la valeur expérimentale à 2 degrés près. D'où :

$$\alpha_1 = 46° \pm 2°$$

$$r_1 = 1{,}57 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

12 | 13



α étant connu il reste deux paramètres à déterminer pour la connaissance de l'orientation de l'axe proton-proton.

La détermination des axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ à une indétermination près, puisque le sens de rotation autour de l'axe hélocoïdal n'est pas connu, montre qu'il n'y a qu'une possibilité de projection de H-H sur le plan 010 du fait de l'encombrement spatial. D'autre part, les directions entre protons proches H-H et seconds voisins H-H' doivent faire un angle de 55°. En effet, dans sa variation en fonction de ϕ la valeur du second moment devrait présenter des minimums nuls en cas d'interaction H-H prépondérante. Elle présente au contraire une valeur relativement forte que l'on prend pour maximum de la contribution H-H' et on attribue aux maximums de la contribution H-H les minimums de la contribution H-H'. La courbe du second moment de l'interaction H-H' donne donc de la même façon que pour H-H un angle $\alpha' = 55°$ entre H-H' et l'axe $\vec{b}$.

Toutes ces premières études sur le positionnement des protons engagés dans des liaisons hydrogènes partent de l'hypothèse d'une situation fixe et symétrique des 2H dans le pont. Les faits expérimentaux notés en R.M.N. ne sont pas toujours en parfait accord avec ces hypothèses (déplacement des pics indépendant de l'orientation pour le sulfate de lithium |[15]|). Wisweswaramurthy |[20]| indique comment le spectre R.M.N. dans le cas d'un doublet d'interaction proton-proton peut être modifié par la présence d'un H asymétrique.

A_1 et A_2 sont les deux atomes électronégatifs (O,F) entre lesquels se situe la liaison H. Il y a deux positions d'asymétrie de H à égale distance du centre. Pour des longueurs $A_1A_2 > 2{,}3$ Å, l'asymétrie de H est usuelle. Selon la fréquence du saut de H entre ses deux positions d'équilibre et la durée de vie dans chaque état, le spectre peut être modifié lorsque le champ local créé par ce proton tend à devenir une moyenne. Il est utile de connaître la valeur probable de d, paramètre d'asymétrie, en fonction de la longueur 2r. Utilisant la résonance des noyaux de fluor placés en A_1 et A_2, l'auteur a, pour différentes valeurs de la distance A_1A_2, déterminé d par l'examen de la structure de la raie de résonance.

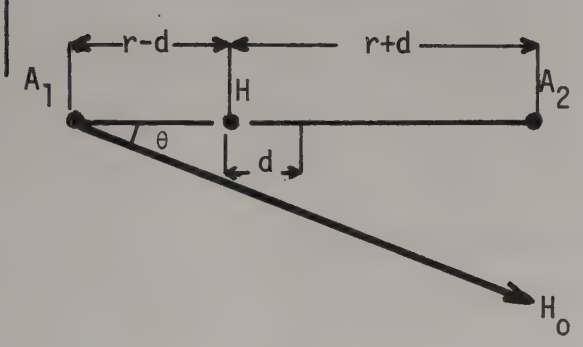
Les champs locaux sont :

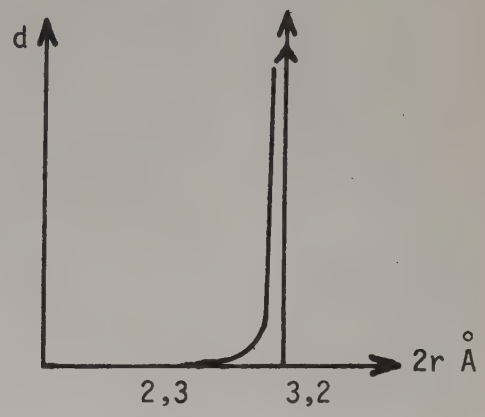
45 - en A_1 : $\pm \frac{3}{2} \frac{\mu_A}{(2r)^3} (3\cos^2\theta - 1) \pm \frac{\mu_H}{(r-d)^3} (3\cos^2\theta - 1)$

46 - en A_2 : $\pm \frac{3}{2} \frac{\mu_A}{(2r)^3} (3\cos^2\theta - 1) \pm \frac{\mu_H}{(r+d)^3} (3\cos^2\theta - 1)$

La raie a une structure à 4 composantes dont les distances permettent la détermination de d. Les résultats sont consignés dans le graphique suivant : (3,2 Å est la distance limite de formation d'une liaison hydrogène).

14





2.5.3 ——— Groupes de 3 protons

Le cas d'un système de 3 spins identiques isolés (groupements CH_3 à basse température par exemple) a été étudié et résolu par Andrew et Bersohn [22]. Comme dans le cas de l'interaction de deux protons d'Hamiltonien s'écrit :

47 $$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_p \qquad \text{avec} \qquad \mathcal{H}_o = -\gamma \hbar H_o \sum_j I_z(j)$$

$\mathcal{H}_p$ = Hamiltonien de perturbation dipolaire

Dans le cas de spins 1/2, les quatre valeurs propres et les huit fonctions propres de spin sont :

m	$\|\phi_i\rangle$	i	E
+ 3/2	(+)(+)(+)	1	$-3/2\ \gamma \hbar H_o$
+ 1/2	(+)(+)(-)	2	$-1/2\ \gamma \hbar H_o$
	(+)(-)(+)	3	
	(-)(+)(+)	4	
- 1/2	(-)(-)(+)	5	
	(-)(+)(-)	6	$+1/2\ \gamma \hbar H_o$
	(+)(-)(-)	7	
- 3/2	(-)(-)(-)	8	$+3/2\ \gamma \hbar H_o$

Avant de passer au calcul des perturbations il faut remarquer que les deux états 1/2 sont dégénérés. De plus, les états 3/2 et 1/2 se traitent de la même façon que les états -3/2 et -1/2.

H_p étant une matrice à échelons associés aux diverses multiplicités de H_o il ne faut garder de l'interaction dipolaire que les termes de type A et B.

48 $$H_p = \sum_{j<k} \frac{\hbar^2\gamma^2}{r_{jk}^3}\left[(I_z(j).I_z(k) - \frac{1}{4}(I^+_{(i)}.I^-_{(j)} + I^-_{(i)}.I^+_{(j)})\right](1-3\cos^2\theta_{jk})$$

49 $$I_j^+ I_k^- = (I_{xj}+iI_{yj})(I_{xk}-iI_{yk}) = I_{xj}I_{xk} + iI_{yj}I_{xk} - iI_{xj}I_{yk} + I_{yj}I_{yk}$$

50 $$I_j^- I_k^+ = (I_{xj}-iI_{yx})(I_{xk}+iI_{yk}) = I_{xj}I_{xk} - iI_{yj}I_{xk} + iI_{xj}I_{yk} + I_{yj}I_{yk}$$

51 $$H_p = \gamma^2\hbar^2 \sum_{j<k}\left[\frac{(3\cos^2\theta_{jk}-1)}{r_{jk}^3}\right]\left[-I_{zj}I_{zk} + \frac{1}{4}(2I_{xj}I_{xk}+2I_{yj}I_{yk})\right]$$

52 $$H_p = \gamma^2\hbar^2 \sum_{j<k} \frac{(3\cos^2\theta_{jk}-1)}{2r_{jk}^3} \left[\vec{I}_j\vec{I}_k - 3\, I_{zj}I_{zk}\right] =$$

53 $$H_p = \sum_{j<k} A_{jk} \left[\vec{I}_j\vec{I}_k - 3\, I_{zj}I_{zk}\right]$$

avec

54 $$A_{ij} = \frac{\gamma^2\hbar^2}{2r_{jk}^3} (3\cos^2\theta_{jk}-1)$$

Dans la base des états $|m>$ la demi-matrice H_p a la forme, pour les états 3/2 et 1/2

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(A_{12}+A_{13}+A_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(A_{12}+A_{13}-A_{23}) & \frac{1}{2}A_{12} & \frac{1}{2}A_{13} \\ 0 & \frac{1}{2}A_{12} & \frac{1}{2}(A_{12}-A_{13}+A_{23}) & \frac{1}{2}A_{23} \\ 0 & \frac{1}{2}A_{13} & \frac{1}{2}A_{23} & \frac{1}{2}(-A_{12}+A_{13}+A_{23}) \end{pmatrix}$$

Il est possible de trouver un système de vecteurs propres communs à H_o et H_p mais ce n'est pas nécessaire puisque la connaissance des niveaux perturbés passe par la résolution de l'équation séculaire. La matrice se simplifie cependant avec les nouvelles fonctions de base [3]:

$$\phi_2 = \frac{1}{3}(\phi_2+\phi_3+\phi_4) \qquad \phi_3 = \frac{1}{2}(\phi_2-\phi_3) \qquad \phi_4 = \frac{1}{6}(\phi_2+\phi_3-2\phi_4)$$

$$\left(\begin{array}{c|ccc} -2x & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 2x & a & b \\ 0 & a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \end{array}\right)$$

avec : $x = 1/4\,(A_{12}+A_{13}+A_{23})$ $\qquad a = \sqrt{6}/4\,(A_{13}-A_{23})$

$b = \sqrt{2}/4\,(2A_{12}-A_{13}-A_{23})$ $\qquad y^2 = a^2 + b^2 + x^2$

La résolution du déterminant :

$$\begin{vmatrix} 2x-W & a & b \\ a & -W & 0 \\ b & 0 & -W \end{vmatrix} = 0$$

fournit les trois valeurs de l'énergie de perturbation du niveau $\frac{1}{2}$

$$W = 0 \qquad W = x + y \qquad W = x - y$$

Les probabilités de transition sont proportionnelles à :

$$|\langle n \,|I_x|\, n'\rangle|^2$$

$\langle n|$ et $\langle n'|$ étant les états entre lesquels il y a transition.

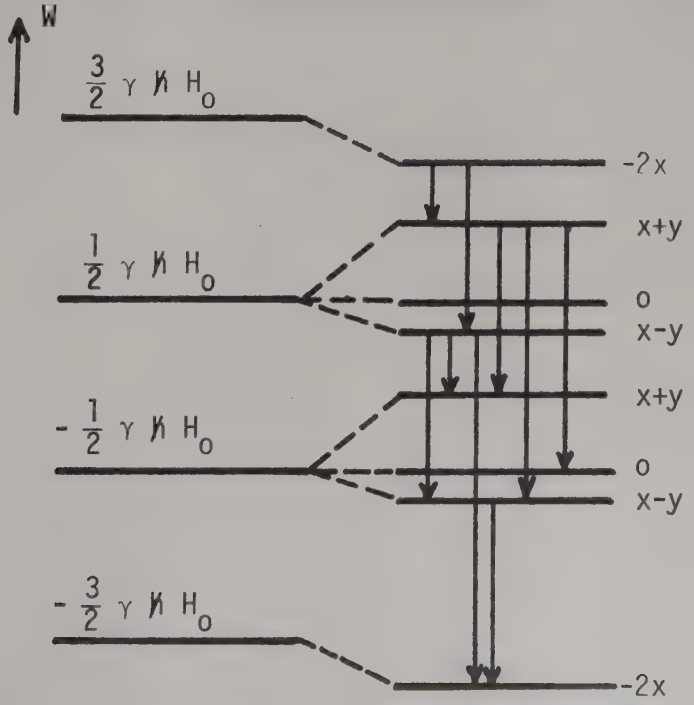
Dans le cas d'un triangle équilatéral, ψ étant l'angle entre le champ directeur et la normale au plan du triangle et R son côté

55 $$x = \frac{3}{8}\gamma^2\frac{\hbar^2}{R^3}(1 - 3\cos^2\psi)$$

56 $$y = \frac{3}{4}\gamma^2\frac{\hbar^2}{R^3}\left(\frac{27}{4}\sin^4\psi - 3\sin^2\psi + 1\right)^{1/2}$$

La figure et le tableau suivants résument ce qui précède.

15



Variation de la valeur de l'énergie perturbée	Probabilité	Triangle Equil.
0	$\frac{1}{8}\left(1 + \frac{3x^2}{y^2}\right)$	0,19
$\pm 2y$	$\frac{3}{16}\left(1 - \frac{x^2}{y^2}\right)$	0,31
$\pm(3x + y)$	$\frac{1}{8}\left(1 + \frac{x}{y}\right)$	0,22
$\pm(3x - y)$	$\frac{1}{8}\left(1 - \frac{x}{y}\right)$	0,28

La structure fine se compose d'une raie centrale et de trois paires de raies. Dans un cristal réel, chaque groupement de trois spins est cependant soumis à l'interaction des groupements éloignés. L'effet de cette interaction est d'élargir chaque raie simple pour lui donner approximativement l'allure d'une raie de Gauss.

Pour un échantillon polycristallin, toutes les orientations des triangles sont également probables. Pour une composante de raie $h'(\psi)$ dont la probabilité est $P(\psi)$, la forme de raie $F(h')$ est, appelant h' la différence $H_o - H$ [15] :

57 $$dh'\ F(h') = P(\psi)\ \frac{1}{2}\ \sin\psi\ d\psi$$

Exprimant $P(\psi)$ et $\sin\psi.d\psi$ en fonction de h', on trouve que pour les raies :

. $h' = 0$: il n'y a pas de changement

58 . $h' = \frac{2y}{\gamma\hbar}$: $F(h') = \frac{h'}{72\alpha^2\beta}\left[1 - \frac{2}{4h^2}\left(\frac{4}{3} \pm 3\beta\right)\right]\left(\frac{7}{9} \pm \beta\right)^{-1/2}$

où : $\alpha = \frac{3}{4}\ \gamma\ \hbar\ R^{-3}$ $\beta = \frac{2}{9}\left(\frac{3h'^2}{2}\right)^{1/2}$

Le signe + convient pour $(\frac{2}{3})^{1/2}\ \alpha < h' < \alpha$

Le signe - convient pour $(\frac{2}{3})^{1/2}\ \alpha < h' < \frac{\sqrt{19}}{2\alpha}$

59 $$h' = \frac{(3x \pm y)}{\gamma \hbar} : F(h') = \frac{1}{24\alpha}\left[\frac{1}{9}\left(1-\frac{6h'}{\alpha}\right) \pm \delta\right]^{-1/2} \cdot \left[\frac{2}{9\delta}\left(1+\frac{h'}{\alpha}\right) \pm 1\right]\left[\frac{1-2\rho}{1-3\rho}\right]$$

où :

$$\delta = \frac{2}{9}\left[\frac{3h'^2}{\alpha^2} + \frac{6h'}{\alpha} + 4\right]^{1/2}$$

$$\rho = \frac{\alpha}{4h'}\left[\frac{2}{3} + \frac{2h'}{\alpha} \mp 3\delta\right]$$

Signe + pour : $-\alpha < h' < \dfrac{\alpha}{4\ (\sqrt{19}+3)}$

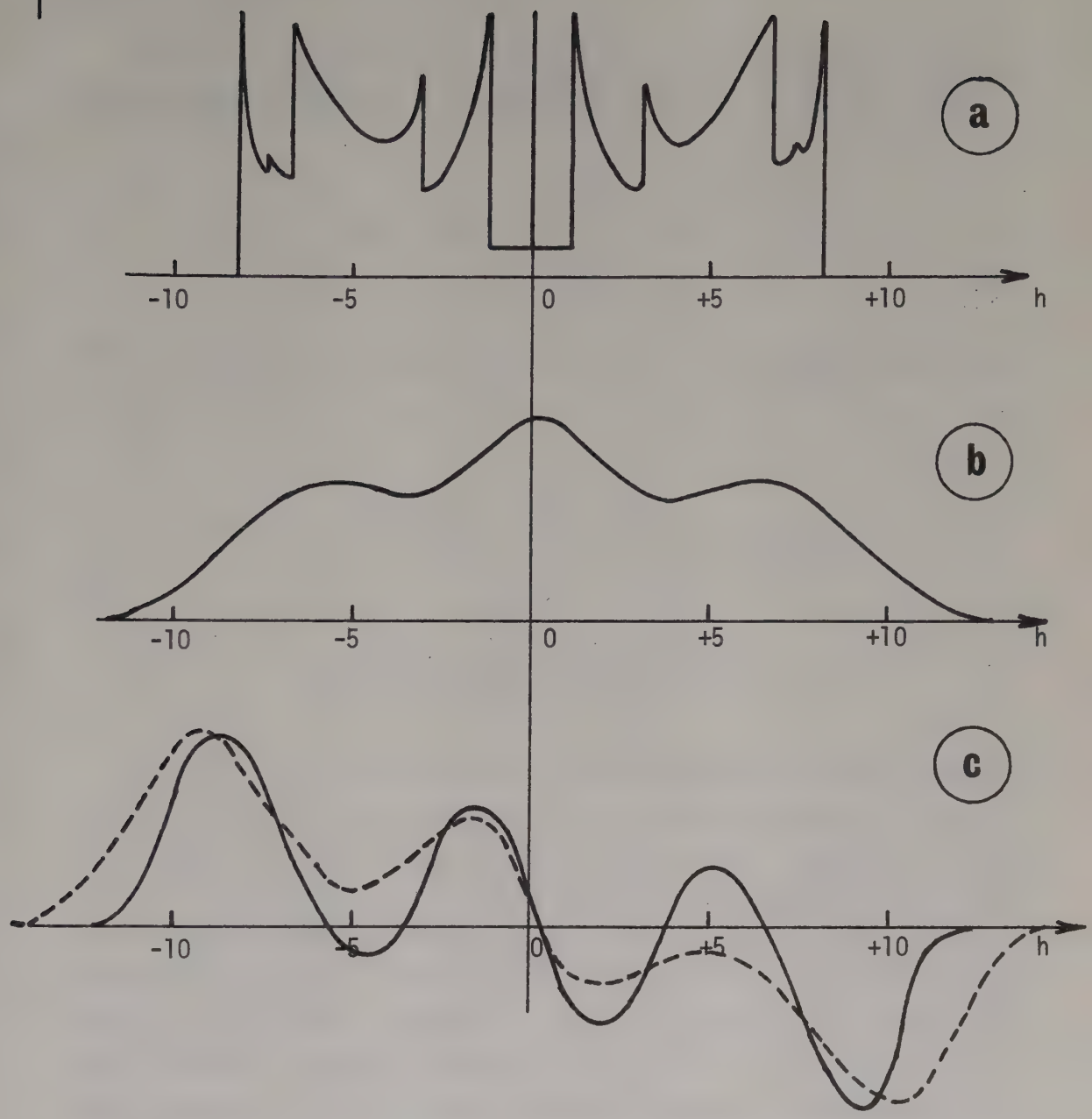
Signe - pour : $-2\alpha < h' < \dfrac{-\alpha}{4\ (\sqrt{19}-3)}$

Pour les composantes symétriques il suffit de remplacer h' par -h'.

Les résultats sont consignés dans la figure de la page suivante (figure a).

Gutowsky [22][24] a vérifié la forme de la raie pour un système de trois protons en étudiant un échantillon pulvérisé de 111 trichloroéthane à basse température. Il y a bien sûr, effet d'élargissement par les groupements de protons voisins, et il est nécessaire d'adopter pour chaque composante une forme d'élargissement. Avec un élargissement de type gaussien dont le second moment est de 2,1 Gauss^2, Gutowsky vérifie assez bien les prévisions de forme de Andrew, les différences étant attribuées principalement à l'existence d'une réorientation des groupements CH_3 pour un petit nombre.

16



Forme des courbes d'absorption théoriques d'après Dufourq [23]

a — Fonction de forme du système de 3 spins isolés.

b — Fonction de forme en tenant compte des interactions inter-groupes pour $\beta^2 = 2,5$ gauss^2

c — Courbe dérivée d'absorption pour $\beta^2 = 2,5$ et $\beta^2 = 4$ gauss^2

2.5.4 ——— Groupes de 4 protons

Pour les groupements de quatre protons, le problème de perturbation est plus compliqué, l'Hamiltonien est toujours du même type :

60 $$H = -2\mu \sum_{i=1}^{4} \vec{I}_i \vec{H}_o + 4\mu^2 \sum_{i<1} \left[\frac{\vec{I}_i \vec{I}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{I}_i \vec{r}_i)(\vec{I}_j \vec{r}_j)}{r_{ij}^5} \right]$$

soit en simplifiant puisque l'Hamiltonien d'interaction commute avec l'énergie Zeeman :

61 $$H = -2\mu \sum_{i=1}^{4} \vec{I}_i \vec{H}_o + \sum_{i<j} A_{ij} \left[\vec{I}_i \vec{I}_j - 3 I_{iz} I_{jz} \right]$$

avec

62 $$A_{ij} = 2\mu^2 r_{ij}^{-3} \left[3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \right]$$

Le choix de la représentation est fonction du problème particulier d'interaction. Pour la plupart des hydrates doubles, l'interaction magnétique des deux protons d'une même paire n'est pas suffisante pour rendre compte totalement des faits expérimentaux car l'interaction entre les deux molécules d'eau de l'hydrate est faible mais non négligeable. Pour Mac Grath [25], la représentation choisie au départ est S_1, S_2, $^{M}S_2$, dans laquelle on connait en longueur les moments de spin résultant des deux paires (S_1 et S_2) et les projections sur un axe. La matrice de H n'est pas diagonale dans cette représentation. Les 16 fonctions d'ondes choisies sont des combinaisons des fonctions d'ondes de spin correspondant à la même valeur du nombre quantique magnétique total [17]. Seule l'interaction Zeeman est diagonale dans cette représentation et le calcul de perturbation donne les valeurs des énergies de transition permises avec leur intensité correspondante.

$$2\mu H_o \pm 3\mu^2 \left(a + b + \frac{1}{2} c + \frac{1}{2} d\right) \qquad \text{intensité } 2$$

$$2\mu H_o \pm 3\mu^2 \left(a + b - \frac{1}{2} c - \frac{1}{2} d\right) \qquad 1$$

$$2\mu H_o \pm 3\mu^2 \left(a - \frac{1}{2} b - \frac{1}{6} c - \frac{1}{6} d\right) \qquad 3$$

$$2\mu H_o \pm 2\mu^2 \left(a - b + \frac{1}{2} c + \frac{1}{2} d\right) \qquad 1$$

$$2\mu H_o \pm 3\mu^2 \left(a - b - \frac{1}{2} c - \frac{1}{2} d\right) \qquad 1$$

avec :

$$a = (1 - 3 \cos^2\theta_{12})/r_{12}^3$$

$$b = (1 - 3 \cos^2\theta_{24})/r'^3_{24}$$

$$c = (1 - 3 \cos^2\theta_{14})/r_{14}^3$$

$$d = (1 - 3 \cos^2\theta_{23})/r_{23}^3$$

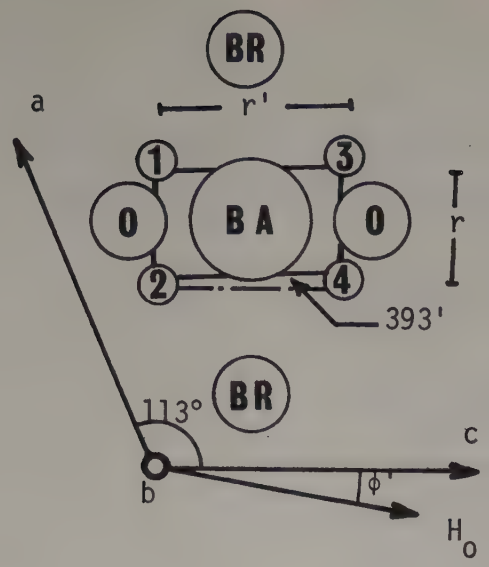
Ce calcul a permis de préciser notamment les distances inter-protons dans le bromure de Baryum : $BaBr_2$ $(2H_2O)$ [25]. Cet hydrate cristallise dans le système monoclinique (groupe C_2/c). Dans le plan a-c l'arrangement est indiqué sur la figure 17. La meilleure résolution expérimentale de la structure a lieu pour $\Phi' = 176°38'$. Les valeurs de r et r' sont modifiées à partir des valeurs r = 1,58 Å et r' = 2,75 Après élargissement gaussien de chacune des composantes, le meilleur accord est obtenu pour :

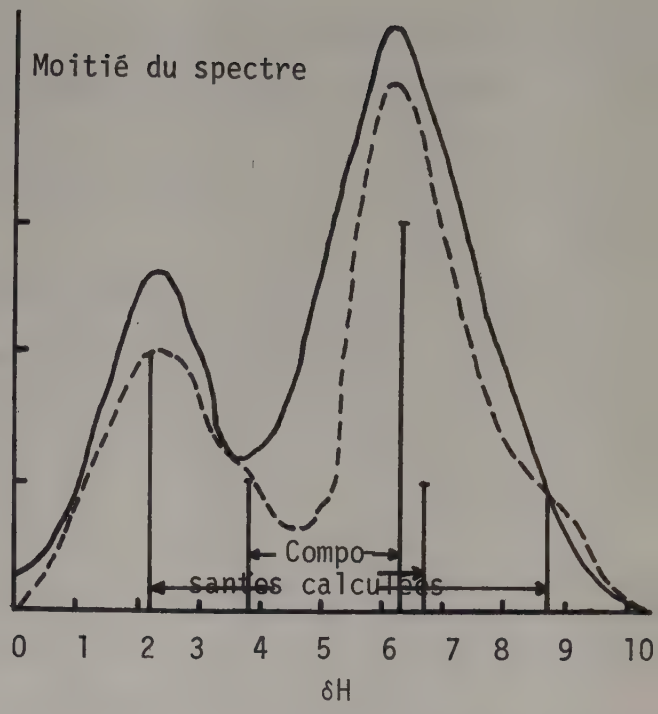
$$r = 1{,}57 \pm 0{,}01 \qquad r' = 2{,}60 \pm 0{,}05$$

Les précisions sur r et r' correspondent à des déplacements de la grande composante de 0,1 gauss facilement observables.

La vérification se fait avec un autre spectre bien résolu, pour une autre orientation du champ, les écarts des raies observées et calculées étant en bon accord dans le domaine des pics résolus (Φ compris entre 45° et 135° notamment).

17





La courbe en pointillés est la résultante des courbes gaussiennes de largeur 1.7 G centrées sur chaque composante.

Axe b perpendiculaire au champ.

$\phi' = 174°23$, $r = 1{,}57$ Å, $r' = 2{,}60$ Å.

Bersohn et Gutowsky [26] ont calculé dans le cas général, la forme du spectre d'un système de 4 protons pour l'appliquer au problème de la résolution de la structure du chlorure d'Ammonium à basse température (-195°C).

La représentation choisie est la représentation $|L,S,I,M)$ avec :

63 $$\vec{L} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$$

64 $$\vec{S} = \vec{I}_3 + \vec{I}_4$$

65 $$\vec{I} = \vec{L} + \vec{S}$$

Les éléments de matrice sont d'abord calculés dans la base $|M_1\ M_2\ M_3\ M_4)$ dans laquelle les projections des 4 spins sont connues puis transformées dans la base $|L,S,I,M)$.

Les intensités des raies sont données pour deux orientations du champ : celle où le champ est parallèle à l'axe de symétrie d'ordre 3

du tétraèdre NH_4^+ et celle où il est parallèle à une arête où l'axe de symétrie d'ordre 2. R est la longueur de l'arête du tétraèdre.

H_o orienté selon l'axe C_3

ΔE	Intensité
$\pm$ 0,292 $\mu^2 R^{-3}$	0,0744
$\pm$ 3 $\mu^2 R^{-3}$	0,2500
$\pm$ 4,292 $\mu^2 R^{-3}$	0,2534
$\pm$ 6,292 $\mu^2 R^{-3}$	0,3716
$\pm$ 10,292 $\mu^2 R^{-3}$	0,0506

ΔE	Intensité
$\pm \left[\frac{1}{4}(A_{12}+A_{34}) + h\right]$	$\frac{1}{4} S_{11}^2$
$\pm \left[-\frac{1}{4}(A_{12}+A_{34}) + h\right]$	$\frac{1}{4} S_{12}^2$
$\pm \left[(\frac{1}{4} - \frac{32}{2})(A_{12}+A_{34}) + h\right]$	$\frac{3}{16} S_{11}^2$
$\pm \left[(\frac{1}{4} - \frac{32}{2})(A_{12}+A_{34}) + h\right]$	$\frac{3}{16} S_{11}^2$
$\pm \left[(\frac{1}{4} + \frac{32}{2})(A_{12}+A_{34}) - h\right]$	$\frac{3}{16} S_{12}^2$
$\pm \left[(\frac{1}{4} - \frac{32}{2})(A_{12}+A_{34}) - h\right]$	$\frac{3}{16} S_{12}^2$
$\pm \left[(\frac{5}{4}(A_{12}+A_{34}) + h\right]$	$\frac{1}{8} S_{12}^2$
$\pm \left[(\frac{5}{4}(A_{12}+A_{34}) - h\right]$	$\frac{1}{8} S_{11}^2$
$\pm \frac{3}{2} A_{12}$	$\frac{1}{8}$
$\pm \frac{3}{2} A_{34}$	$\frac{1}{8}$

Pour l'orientation C_2 :

$$A_{12} = A_{34} = -\mu^2 R^{-3}$$

$$h = \mu^2 R^{-3}$$

$$S_{11}^2 = 1$$

$$S_{12} = 0$$

Pour l'orientation selon l'arête : $A_{12} = -2 A_{34} = 4\mu^2 R^{-3}$

$$h = \frac{\sqrt{82}}{2} \mu^2 . R^{-3}$$

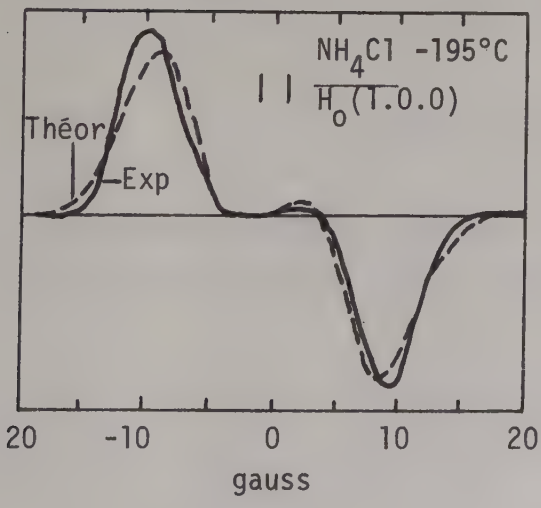
$$S_{11}^2 = \frac{81}{162 + 2\sqrt{82}}$$

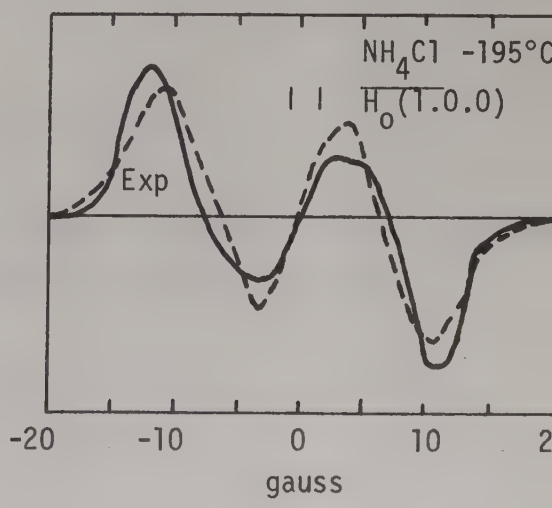
$$S_{12}^2 = 1 - S_{11}^2$$

Les figures suivantes montrent les spectres calculés et expérimentaux pour deux orientations du champ (1,00) et (1,1,0) à -195°C. (On donne à chaque composante un élargissement gaussien. L'agrément des deux courbes oblige à dire que les trois axes C_2 sont parallèles aux axes cubiques.

18

19





2.5.5 ——— Etude du moment de la raie

La configuration des cristaux est souvent plus complexe que dans les cas vus précédemment. Les calculs des états est trop compliqué et risque d'être sans intérêt puisque les raies ne peuvent être résolues par la technique expérimentale. Il devient plus commode de travailler avec la largeur quadratique moyenne de la raie d'absorption pour laquelle Van Vleck a donné une expression par une méthode de somme diagonale |[28]|.

$$\text{Le moment d'ordre n est : } S_n = \int_{-\infty}^{+\infty} h^n \, g(h) \, dh$$

$h = H - H_o$ pour le champ H l'absorption est g(h) (courbe normalisée). D'après la symétrie de la courbe, seuls les moments pairs sont différents de zéro.

$$\text{Le second moment sera : } S_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} h^2 \, g(h) \, dh$$

Pour calculer le second moment, on élimine les raies à $\omega = 0, 2\omega_o, \ldots$, c'est-à-dire que l'on ne garde que la partie tronquée de l'Hamiltonien d'interaction dipolaire (limitée aux termes de type A et B).

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{dipolaire tronqué}}$$

L'intérêt des moments vient de ce qu'on peut les calculer sans connaitre les états propres de $\mathcal{H}_{dt}$ (Hamiltonien dipolaire tronqué).

66

$$\langle H^2 \rangle = \frac{T_r\{[\mathcal{H}, I_x]^2\}}{\gamma^2 \hbar^2 \, T_r\{I_x^2\}}$$

$$\text{avec } I_x = \sum_i I_{x_i}$$

67 $$\langle H^2 \rangle = H_o^2 - \frac{T_r\{[H_{DT}, I_x]^2\}}{\gamma^2 \hbar^2 T_r\{I_x^2\}}$$

H_o : champ de résonance d'un spin sans interaction

Ecrivant $H = H_o + x$, on retrouve la formule de Van Vleck :

68 $$\langle x^2 \rangle = S_2 = - \frac{T_r\{[H_{DT}, I_x]^2\}}{\gamma^2 \hbar^2 T_r\{I_x^2\}}$$

en supposant que le centre de la résonance observée est à H_o et que la raie de résonance est symétrique par rapport à H_o.

Dans un calcul plus rigoureux, Kaplan [27] a montré que le centre est en réalité obtenu pour un champ :

69 $$H' = H_o + \frac{2}{H_o} S_2$$

Dans les expériences courantes, H_o est de l'ordre de 10^4 Gauss et ΔH de 10 Gauss. Le facteur correctif n'est que de 10^{-6} et on peut se contenter de l'approximation de Van Vleck.

Pour un ensemble de noyaux d'espèces j et f, j étant l'espèce résonnante :

70 $$S_2 = \frac{3}{2} I(I+1)\, g^2 . \mu_o^2 . N^{-1} \sum_{j>k} (3\cos^2\theta_{jk} - 1)^2 . r_{jk}^{-6}$$

$$+ \frac{1}{3} \mu_o^2 . N^{-1} \sum_f I_f(I_f+1)\, g_f^2\, (3\cos^2\theta_{jf} - 1)^2 . r_{jf}^{-6}$$

I est le nombre de spins du noyau

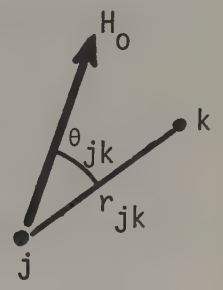
μ_o est le magnéton nucléaire

N est le nombre total des noyaux sur lesquels on prend le second moment.

Les interactions en r^{-6} étant faibles à longues distances, on peut employer dans ce cas une expression intégrale de la forme :

20

$$\int_{r_o}^{\infty} 4\pi\, r^{-4}\, dr.n$$



n : nombre de protons par unité de volume

r_o : est de l'ordre de 5 Å

Dans le cas d'un échantillon pulvérisé, il faut prendre la moyenne dans l'espace du terme $(3\cos^2\theta_{jk}-1)$

$$\langle(3\cos^2\theta_{jk}-1)^2\rangle = \frac{4}{5}$$

Alors :

71

$$S_2 = \frac{6}{5} I(I+1)\, g^2.\mu_o^2.N^{-1} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15}\mu_o^2.N^{-1} \sum_f I_f(I_f+1)\, g_f^2\, r_{jf}^{-6}$$

Van Vleck a également donné une expression pour le moment d'ordre 4. Cette expression est difficilement exploitable du fait de la longueur des calculs et surtout au calcul du second moment. En fonction des hypothèses choisies pour la structure on calculera une valeur pour le second moment et cette valeur sera comparée à la valeur expérimentale obtenue dans de bonnes conditions de saturation |35| ou de modulation |31||32|, cette dernière correction atteignant le quart du carré de l'amplitude du champ de modulation lock-in.

Dans les expressions précédentes, N est le nombre total de noyaux de l'échantillon. La connaissance de la structure sommaire et de la symétrie permet de rendre l'expression de S_2 calculable.

Soit une maille cristalline à 2 molécules par exemple, chacune portant un certain nombre de noyaux de résonance.

L'expression de S_2 comprend la contribution intra-moléculaire et inter-moléculaire.

L'application des formules précédentes limitée aux interactions des noyaux dans la même molécule, pour les deux molécules de la maille, ne fait intervenir qu'un nombre N petit. Cette interaction est la même pour toutes les mailles.

Pour la détermination des contributions entre protons appartenant à des molécules différentes, il serait nécessaire de considérer un nombre infini de mailles pour avoir une valeur correcte en utilisant la formule de Andrew.

On peut cependant remarquer [6] qu'en négligeant les effets de surface

72 $$\sum_{j>k} U_{jk}^2 = \frac{1}{2} \sum_{j\neq k} U_{jk}^2 = \frac{1}{2} N \sum_k U_{jk}^2 \quad \text{avec} \quad U_{jk} = (3\cos^2\theta_{jk} - 1).r_{jk}^{-3}$$

cette formule a une valeur statistique puisque la série est vite convergente vers 0.

La première partie de l'expression de S_2 devient alors :

- pour un *monocristal* :

73 $$S_2 = \frac{3}{2} I(I+1)\, \gamma^2 \hbar^2 \sum_k (3\cos^2\theta_{jk} - 1)^2\, r_{jk}^{-6}$$

- pour une *poudre* :

74 $$S_2 = \frac{3}{5} I(I+1)\, \gamma^2 \hbar^2 \sum_k r_{jk}^{-6}$$

j étant la numérotation d'un proton "détecteur" choisi arbitrairement, il sera nécessaire pour connaître la contribution intermoléculaire et respecter la symétrie de calculer successivement ces expressions de S_2 pour tous les p protons de la maille et de rediviser par p.

75 $$S_{2\ \text{inter}} = \frac{3}{4} I(I+1)\, \frac{\gamma^2 \hbar^2}{p} \sum_j \sum_k (3\cos^2\theta_{jk} - 1)^2 . r_{jk}^{-6}$$

Les j sont successivement les p protons de la maille. Les protons k sont pris à moins de 5 à 6 Å des j.

REMARQUE

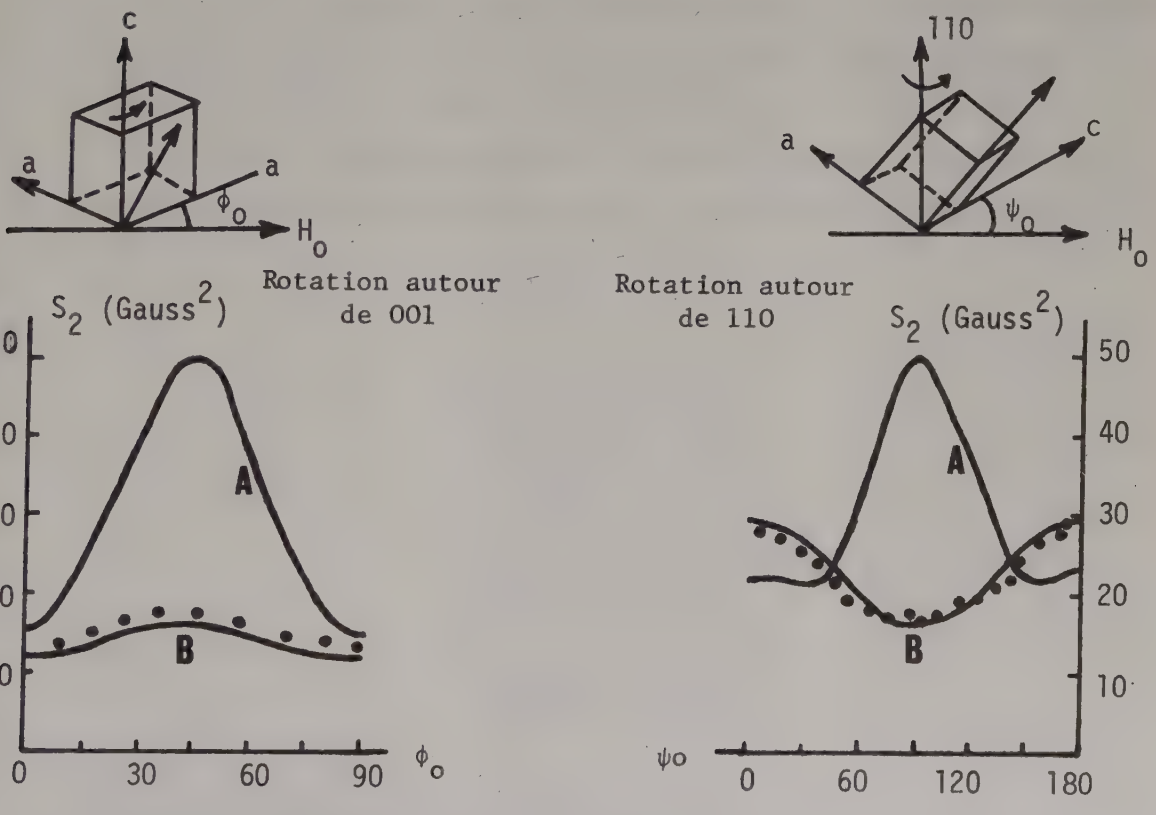
Dans le cas du proton :

76 $\frac{3}{4} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 = 447,4$ r étant exprimé en Å

77 $\frac{3}{5} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 = 358,0$ r étant exprimé en Å

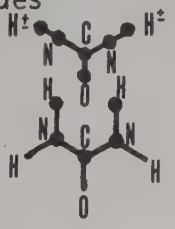
Un des premiers exemples d'application de l'étude des moments a été fourni par Andrew et Hyndman [30] qui ont pu distinguer entre un modèle plan et un modèle non plan de la molécule dérivée $OC(NH_2)_2$ en faveur du premier. L'utilisation de deux axes de rotation c et a + b, a donné les résultats des figures ci-dessous sur lesquelles sont également indiquées les valeurs calculées pour S_2 dans le cas d'un modèle plan et d'un modèle non plan compatibles avec les valeurs des rayons X de Keller.

21



•••• Valeurs expérimentales du second moment

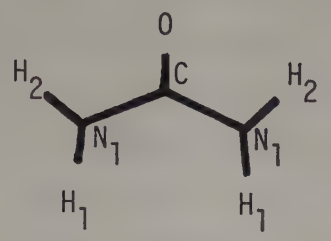
——— Courbes théoriques

A  Modèle non plan

B Modèle plan

Après raffinement des paramètres structuraux on obtient un bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales lorsque :

22



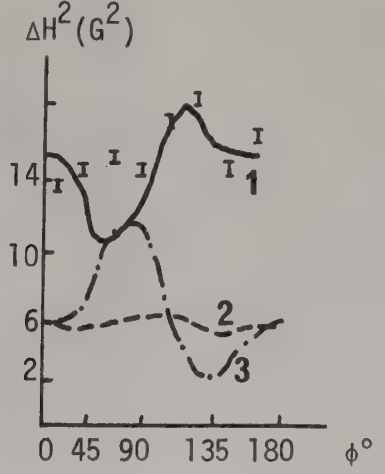
N - H	1,046 Å ± 0,01 Å
$H_1N_1H_2$	119,1° ± 2°
CN_1H_1	120,5° ± 2°
H_1H_2	1,803 Å ± 0,01 Å

O'Reilly et Tung Tsang [29] ont fourni un développement en harmoniques du réseau pour le second et le quatrième moment et en ont déduit de nouvelles expressions pour les longueurs et les angles, voisines de celles de Andrew et Hyndman.

L'emploi de la méthode des moments dans les déterminations structurales peut se révéler utile. Gorskaya et Fedin [40] ont pu montrer en étudiant la dépendance du second moment avec l'orientation du champ dans le naphtalène que les données cristallographiques obtenues par les méthodes classiques (rayons X) demandaient à être précisées.

La figure ci-dessous montre les dépendances du second moment calculé avec l'orientation du champ dans un azimuth fixé. La longueur de

23



liaison C-H est prise égale respectivement à 1,08 Å, 1,03 Å et 1,13 Å dans les courbes 1, 2 et 3 (la distance de 1,08 Å est la moyenne de valeurs déterminées pour différents composés organiques).

Le meilleur accord avec l'expérience se fait pour la courbe 1, mais les différences notables encore observées montrent que les véritables molécules ne sont pas absolument planes et symétriques mais que de légères distorsions ont lieu qui modifient sensiblement les valeurs du moment.

Kitaïgorodski [41] a d'ailleurs proposé d'utiliser les résultats de la R.M.N. pour affiner les structures déterminées aux rayons X. Pour chaque structure affinée, la carte du second moment est calculée et comparée à l'expérimentation.

Mac Call et Hamming [37], Dereppe, Touillaux et Van Meersche [39] ont cherché à montrer quelle pourraît être l'utilisation et les limites de la méthode des moments pour la détermination directe des paramètres structuraux.

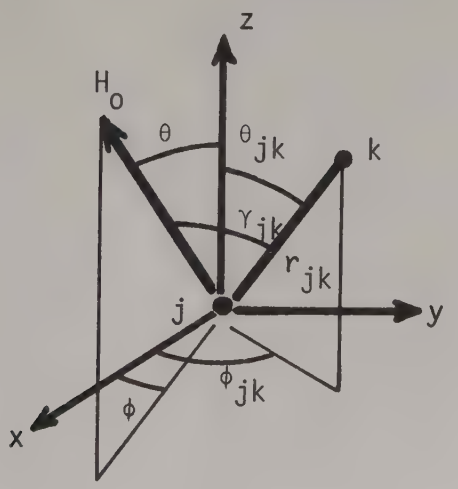
Le second moment S_2 peut être sous la forme d'une double série de Fourier en θ et ϕ

78

$$S_1 = \sum_{n=0}^{4} \sum_{m=0}^{4} a_{mn} \cos n\theta \cdot \cos m\phi + a_{n,m+4} \cos n\theta \cdot \sin m\phi$$

$$+ a_{n+4,m} \sin n\theta \cdot \cos m\phi + a_{n+4,m+4} \sin n\theta \cdot \sin m\phi$$

24



La forme de la fonction est complètement décrite par quatre harmoniques. Chaque harmonique dépendant de deux paramètres et la fonction étant double, il y aura 16-1 = 15 paramètres indépendants qui

pourront au maximum être déterminés par la connaissance des seconds moments. Le processus de détermination peut être le suivant : utilisant la relation :

79 $$\cos \gamma_{jk} = \cos \theta \cos \theta_{jk} + \sin \theta \sin \theta_{jk} \cos (\phi - \phi_{jk})$$

le second moment peut s'écrire :

80 $$S_2 = \frac{9}{4} \frac{\mu^2}{N} \sum_{k=1}^{22} R_k F_k (\theta, \phi)$$

R_k est une fonction des coordonnées et s'appelle somme réticulaire.

81 $$R_k = w \sum_i \sum_j x_{ij}^r y_{ij}^s z_{ij}^t r_{ij}^{-(6+r+s+t)}$$

82 $$F_k = \sin^a \theta \cos^b \theta \sin^c \phi \cos^d \phi$$

Sur les 22 sommes réticulaires, 15 seulement sont indépendantes. Les coefficients w, r, s, t, a, b, c, figurent dans le tableau suivant :

k	w	r	s	t	a	b	c	d
1	1	0	0	0	0	0	0	0
2	6	2	0	0	2	0	0	2
3	6	0	2	0	2	0	2	0
4	6	0	0	2	0	2	0	0
5	12	1	1	0	2	0	1	1
6	12	1	0	1	1	1	0	1
7	12	0	1	1	1	1	1	0
8	9	4	0	0	4	0	0	4
9	9	0	4	0	4	0	4	0
10	9	0	0	4	0	4	0	0
11	36	3	1	0	4	0	1	3
12	36	3	0	1	3	1	0	3
13	36	1	3	0	4	0	3	1
14	36	0	3	1	3	1	3	0
15	36	1	0	3	1	3	0	1
16	36	0	1	3	1	3	1	0
17	54	2	2	0	4	0	2	2
18	54	2	0	2	2	2	0	2
19	54	0	2	2	2	2	2	0
20	108	2	1	1	3	1	1	2
21	108	1	2	1	3	1	2	1
22	108	1	1	2	2	2	1	1

Dans la méthode de Dereppe, on mesure pour toutes les orientations du cristal (déterminées par θ et ϕ) le second moment. On passe ensuite au calcul des coefficients du développement en série de Fourier par inversion du développement de S_2. Il faut alors calculer les sommes réticulaires dont le nombre est au maximum de 15 mais peut être réduit par suite d'une symétrie du cristal à l'aide des relations qui relient ces sommes réticulaires aux coefficients du développement en série de Fourier.

Les valeurs calculées des sommes réticulaires à partir d'une structure approchée sont alors comparées aux valeurs déduites de la carte du second moment.

Le stade final consiste en une minimisation des corrections

83

$$\Delta_{ui} = \frac{\sum_k (R_{k\ \text{observées}} - R_{k\ \text{calculées}})}{\sum_k \left(\frac{\partial R_{k\ \text{calculées}}}{\partial_{ui}}\right)^2} \cdot \frac{\partial R_{k\ \text{calculées}}}{\partial_{ui}}$$

Outre qu'elle soit longue à mettre en oeuvre, la méthode est limitée par la relative imprécision sur les valeurs du second moment, par les effets de mouvement et de distorsion qui modifient les dépendances angulaires et par le peu d'enseignements qu'elle donne puisque ne peuvent être déterminées que 6 positions d'atomes dans le système triclinique, 3 dans le monoclinique et 2 dans les systèmes rhomboédrique et cubique.

2.6 ——— LA RESONANCE EN PRESENCE DE MOUVEMENT

2.6.1 ——— T_1 et mouvements moléculaires

Lorsqu'il y a mouvement moléculaire, l'interaction dipolaire varie au cours du temps et provoque des transitions entre termes non diagonaux de l'hamiltonien dipolaire pour le maintien de l'équilibre thermique spin-réseau. L'efficacité de ce mécanisme dépend de l'intensité du spectre de Fourier qui dépend lui-même du temps de corrélation du mouvement τ_c. Lorsque $1/\tau_c$ est du même ordre de grandeur que la fréquence de résonance, ce mécanisme de relaxation devient efficace et T_1 diminue.

Il est difficile d'effectuer le calcul des fonctions de corrélation pour une réorientation moléculaire par sauts. On se contente le plus souvent d'un modèle à réorientation isotrope. Dans ce cas, le temps de corrélation τ_c est le même pour les fonctions d'espace F(o), F(1), F(2), mais diffère du temps de relaxation diélectrique de Debye par un facteur 3 ($\tau_D = 3\tau_c$) dans le cas théorique du moment dipolaire et du vecteur internucléaire parallèles.

Dans le cas de la réorientation de 3 spins autour d'un axe [42], l'expression de la fonction de corrélation n'est pas très différente de la forme exponentielle et T_1 s'écrit :

84

$$\frac{k}{T_1} = \frac{3}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{b^6} \left(\frac{\tau_c'}{1 + \omega_o^2 \tau_c'^2} + \frac{4\tau_c'}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c'^2} \right)$$

avec b : côté du triangle et $\tau_c' = \frac{2}{3} \tau_c$

La dépendance du temps de relaxation avec la température renseigne également sur la dynamique de la réorientation et permet d'en déduire parfois une loi d'activation simple.

Remarquons aussi que le temps de relaxation est une propriété anisotrope et qu'inversement, des renseignements peuvent être obtenus à partir de cette variation spatiale. (Dans LiF [43], l'anisotropie du T_1 de F^{19} provient de l'anisotropie de l'interaction avec Li^7, anisotropie qui décroit fortement en utilisant Li^6 de moment magnétique beaucoup plus faible).

Les mouvements moléculaires lents, qui correspondent à un temps de corrélation sensiblement supérieur à $1/\omega_o$ peuvent être rendus sensibles par l'étude d'autres temps de relaxation comme $T_{1\rho}$ (relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant) ou T_{1D} (relaxation de l'énergie dipolaire).

Il est possible [14] de définir un temps de relaxation $T_{1\rho}$ dans un référentiel tournant autour de H_o et contenant le champ R.F. H_1. Le champ effectif dans ce référentiel devient alors indépendant du temps ainsi que l'hamiltonien d'interaction.

Lorsque $H_1 >> H_{loc}$, une méthode de perturbation permet de calculer $T_{1\rho}$ en fonction des densités spectrales J(o), J(1) et J(2). Dans le cas de deux spins identiques effectuant un mouvement de réorientation isotrope

85
$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{5}\frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6}\left[3\frac{\tau_c}{1+4\omega_1^2\tau_c^2} + 5\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_c^2} + 2\frac{\tau_c}{1+4\omega_o^2\tau_c^2}\right]$$

Les minimums de T_1 et $T_{1\rho}$, pour cette hypothèse de mouvement, correspondent à des temps de corrélation dans le rapport :

$$0{,}616.H_1/0{,}5.H_o$$

Ce rapport est voisin de 10^{-3}. Le minimum de $T_{1\rho}$ se produira pour des mouvements 10^3 fois plus lents que ceux pour lesquels T_1 est minimum.

Dans la méthode décrite par R. Van Steenwinkel [44], utilisant les propriétés des champs locaux dipolaires eux-mêmes, il est supposé que la partie indépendante du temps d'un système de spins soumis à un champ H_o élevé peut être décrite par deux températures T_Z et T_D (Zeeman et dipolaire) et que l'interaction avec le réseau est faible.

Les grandeurs physiques sont la trace de l'opérateur correspondant multipliée par la matrice densité :

86
$$\rho = \frac{1}{Z}\left(I - \frac{H_o}{kT_Z} - \frac{H'}{kT_D}\right)$$

H_o est l'hamiltonien Zeeman et H' l'hamiltonien dipolaire tronqué. Z est une constante de normalisation.

T_{1Z} et T_{1D} sont les constantes de temps caractéristiques du retour à la température du réseau.

Dans le cas de temps de corrélation courts, en supposant que la relaxation peut être caractérisée par un seul temps de corrélation et que le mouvement est isotrope et non correlé, T_{1Z} a la forme classique de T_1 et T_{1D} s'écrit :

87

$$\frac{1}{T_{1D}} = C_3\tau_c + C_4 \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} + C_5 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2}$$

C_3, C_4 et C_5 sont des constantes

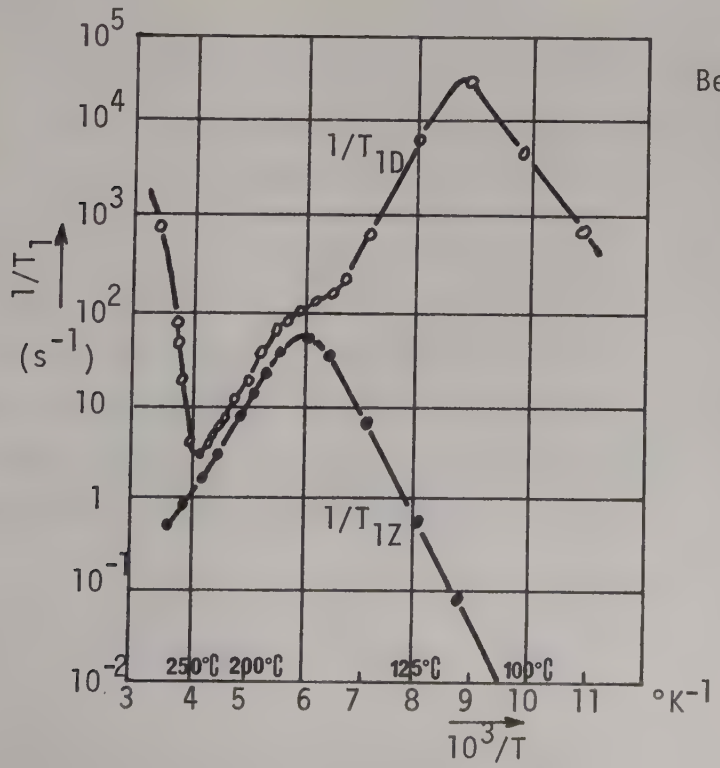
Dans le cas de temps de corrélation longs, c'est la région des mouvements lents, la théorie conduit à une expression de T_{1D} (avec $\tau_c > T_Z$ et $\tau_c < T_1$)

88

$$\frac{1}{T_{1D}} = \frac{-1}{T_r H'^2} \cdot \frac{N_o}{\tau_c} \langle \Delta E \rangle$$

H' est la partie séculaire de l'interaction dipolaire indépendante du temps. $\langle \Delta E \rangle$ est la variation moyenne du saut de l'énergie dipolaire lors d'une brusque variation de l'hamiltonien.
N_o est le nombre de spins effectuant des sauts.
τ_c est la valeur moyenne du temps de corrélation entre les sauts.

25



Cette méthode appliquée au cas du benzène montre que (si l'on suppose pour τ_c une loi d'activation exponentielle classique) pour $10^3/T$ compris entre 5 et 8 (125°K < T < 200°K), T_{1Z} présente un minimum et donc T_{1D} est représenté par son expression en temps de corrélation court. Par contre, au-dessus de 250°K, le changement du sens de la pente de T_{1D} traduit l'apparition d'un nouveau type de mouvement moléculaire lent (enthalpie d'activation 15 kcal/mole).

Les molécules effectuent des mouvements autour d'axes contenus dans leur plan, comme le confirme l'examen des raies Raman de basse fréquence.

2.6.2 ——— Forme de la raie de résonance

Il arrive que les raies d'absorption des solides présentent un rétrécissement assez brusque lors du chauffage du spécimen en l'absence de modification structurale. Ce rétrécissement est dû à un mouvement interne de tout ou partie des molécules. Les interactions dipolaires s'expliciteront sous forme de moyennes plutôt que sous forme statique. Le mouvement moléculaire, caractérisé par le temps de corrélation τ_c de Debye, sera efficace pour la modification du spectre lorsque τ_c deviendra plus petit que la durée moyenne de l'état de spin ou que la fréquence de rotation sera supérieure à la largeur de raie d'absorption du système moléculaire rigide, mesurée en unités de fréquence.

La forme d'un spectre de R.M.N. est modifiée par le mouvement mais pas le second moment en toute rigueur. Le mouvement diminue la raie centrale mais augmente les raies satellites éloignées. En général, on n'observe que cette partie centrale, mais des expériences précises effectuées par Andrew |[45]| en faisant résonner Na^{23} de NaCl ont montré que lors d'une rotation de Hz autour de l'axe |001| dans un champ de 6000 Gauss, perpendiculaire à cet axe, la raie centrale diminuait en largeur de moitié et deux raies apparaissaient à 1600 Hz. Des mesures précises ont montré que le second moment avant et après le mouvement restait de 0,57 $Gauss^2$.

L'hamiltonien dipolaire contient le facteur spatial $(3\cos^2\theta_{ij}-1).r_{ij}^{-3}$ C'est lui qui intervient dans les calculs de forme ou de moment de raies. C'est donc de ce facteur qu'il faudra prendre la moyenne sur le mouvement avant le calcul des nouvelles caractéristiques dynamiques.

Lors d'une réorientation moléculaire, les distances r_{ij} peuvent rester constantes ou non (contributions dipolaires intermoléculaires). Dans le premier cas il s'agira de chercher la valeur moyenne d'un terme explicitable en harmoniques sphériques tandis que dans le second, d'autres hypothèses simplificatrices devront être énoncées si l'on veut éviter le calcul numérique possible maintenant sur ordinateur.

2.6.2.1 —— Cas de deux protons

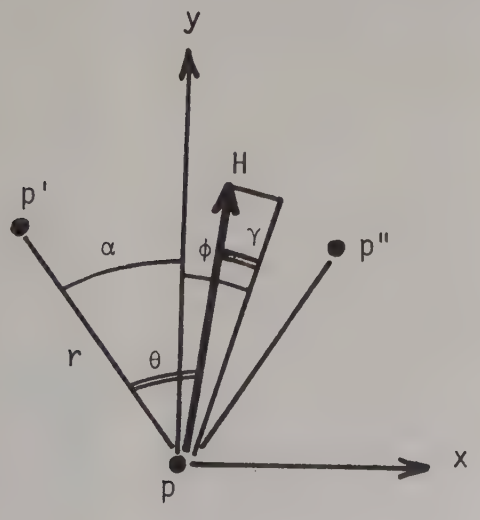
Pour deux noyaux séparés par une distance constante r, isolés des autres noyaux, le spectre se compose essentiellement de deux raies séparées par un écart en champ :

$$\Delta H = 3\mu.r^{-3} (3\cos^2\theta - 1)$$

comme précédemment, θ est l'angle entre le champ et le rayon vecteur $\vec{r}$.

2.6.2.1.1 — Réorientation autour d'un axe d'ordre 2 |47||46|

26



L'axe Y est parallèle à l'axe d'ordre 2. p est le premier proton, p' et p" sont les deux positions du deuxième proton p, p' et p" déterminent le plan XpY. La projection de $\vec{H}$ dans ce plan forme l'angle ϕ avec l'axe Y. γ est l'angle que fait $\vec{H}$ avec ce plan. α est l'angle de p, p' avec pY. Si l'on néglige le temps de la réorientation même, le champ local créé en p est la demi somme des champs locaux créés par p' et p".

Le cas de l'angle θ entre $\vec{H}$ et $\overrightarrow{pp'}$ ou pp" vaut respectivement : $\cos\gamma\cos(\phi+\alpha)$ ou $\cos\gamma\cos(\phi-\alpha)$

89 $$H_{loc}(\text{en p}) = \pm\frac{1}{2}\left\{\frac{3}{2}\mu r^{-3}\left(3\cos^2(\phi+\alpha).\cos^2\gamma-1\right) + \frac{3}{2}\mu r^{-3}\left[3\cos^2(\phi-\alpha).\cos^2\gamma-1\right]\right\}$$

90 $$H_{loc}(\text{en p}) = \pm\frac{3}{2}\mu r^{-3}\left[3\cos^2\gamma\,(1+\cos^2\phi.\cos^2\alpha) - 1\right]$$

La séparation en champ du doublet sera :

$$\Delta H = 3\mu r^{-3}\left[3\cos^2\gamma(1+\cos^2\phi.\cos^2\alpha) - 1\right]$$

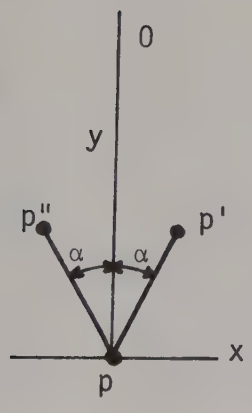
(rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à pY).

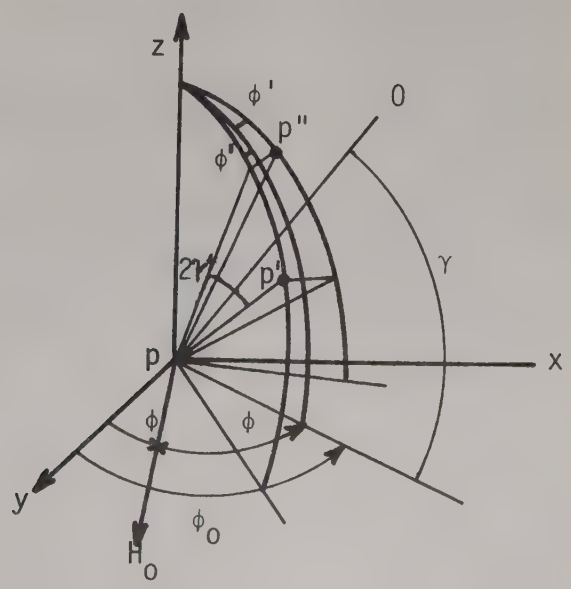
La variation du paramètre ϕ permet théoriquement de connaître l'angle α. Il est nécessaire, pour trouver l'orientation de pY dans le cristal ainsi que l'angle α, de mesurer l'écartement du doublet en faisant tourner l'échantillon autour de deux axes perpendiculaires.

Paramètrant l'orientation de l'axe de réorientation pO dans un système d'axes XYZ lié au cristal avec les indications angulaires de la figure ci-contre, l'écartement du doublet est :

92 $$\Delta H=3\mu r^{-3}\left[\frac{3}{4}(1+\cos^2\phi.\cos^2\phi')(1+\cos^2\gamma.\cos^2\gamma')+\frac{3}{2}\sin^2\phi\,\sin^2\phi'\,\sin^2\gamma\,\sin^2\gamma'-1\right]$$

27 | 28





r étant déterminé par des mesures à basse température, les quatre angles ϕ, ϕ', γ et γ', qui définissent la position des vecteurs $\overrightarrow{pp'}$ et $\overrightarrow{pp''}$ par rapport aux axes cristallins, peuvent être déduits de la variation de l'écartement du doublet avec ϕ lorsque le cristal est tourné autour de deux axes perpendiculaires (par exemple seul ϕ varie lorsque le champ tourne autour de Z).

Pour une poudre, on a à calculer le nombre relatif de combinaisons possibles des angles ϕ et γ pour lesquels, dans un champ donné H, un signal est observé. Dans notre cas, la forme est :

$$g(H) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \cos\gamma . d\gamma \int^{\pi} \delta(H_{loc} - H) . d\phi$$

$\delta(H_{loc}-H)$ est la fonction δ de l'argument $H_{loc}-H$

La même expression a été intégrée par Bloembergen [48][49] dans le cas du champ local des électrons de conduction dans un métal :

94 $$g(H) = (\Delta_{03}\Delta_{12})^{1/2} . K\left[\left(\frac{\Delta_{10}\Delta_{23}}{\Delta_{03}\Delta_{12}}\right)^{1/2}\right] \qquad \text{pour } H_1 > H > H_2$$

95 $$g(H) = (\Delta_{10}\Delta_{23})^{1/2} . K\left[\left(\frac{\Delta_{12}\Delta_{03}}{\Delta_{10}\Delta_{23}}\right)^{1/2}\right] \qquad \text{pour } H_2 > H > H_3$$

$$g(H) = 0 \qquad \text{pour } H > H_3 \text{ et } H < H_1$$

K est l'intégrale elliptique complète tablée par Jahnke [50]

$\Delta_{ij} = H_i - H_j$

H_{ij} (j = 1, 2, 3) est une composante du tenseur champ local ($H_1 > H_2 > H_3$). Les valeurs de ces composantes principales peuvent être déduites de l'expression du champ local en p. Dans le système de coordonnées de la figure 1 elles sont égales à :

96 $$H_x = \pm \frac{3}{4} \mu r^{-3} (1-3\cos^2\alpha)$$

97 $$H_y = \pm \frac{3}{4} \mu r^{-3} (1+3\cos^2\alpha)$$

98 $$H_z = \mp \frac{3}{4} \mu r^{-3}$$

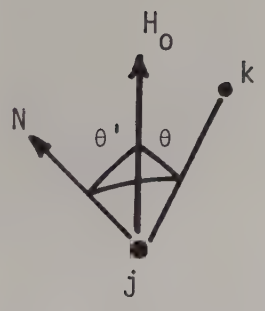
L'expression du champ local H^p_{loc} comportant le signe + ou -, le spectre sera la somme de deux composantes.

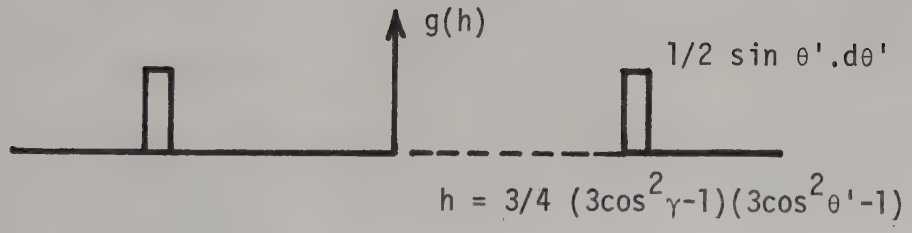
2.6.2.1.2 — Réorientation autour d'un axe d'ordre supérieur ou égal à 3 [23]

La moyenne sur le mouvement de $3\cos^2\theta-1$ s'exprime en fonction de l'orientation de l'axe de réorientation :

$$\overline{\langle 3\cos^2\theta-1\rangle}^{\text{mouvement}} = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta'-1)(3\cos^2\gamma-1)$$

29





Le spectre se compose de deux raies séparées par l'intervalle en champ :

100 $$\Delta H = \frac{3}{2}\,\mu r^{-3}\,(3\cos^2\theta'-1)(3\cos^2\gamma-1)$$

Dans le cas d'une poudre la pondération des noyaux résonnant à la fréquence du champ h (voir figure) est $\frac{1}{2}\sin\theta'\alpha\theta'$.

La forme de courbe sera :

101 $$g(h) = \frac{r^3}{3\sqrt{3}\,(3\cos^2\gamma-1)\mu}\cdot\left(1 \pm \frac{h}{\frac{3}{4}\,\mu r^{-3}\,(3\cos^2\gamma-1)}\right)^{-1/2}$$

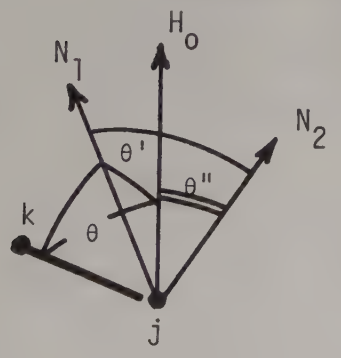
La séparation des pics sera donc :

102 $$\Delta H = \frac{3}{2}\,\mu r^{-3}\,(3\cos^2\gamma-1)$$

2.6.2.1.3 — Réorientation autour de deux axes d'ordre > 3

Pour un monocristal, la séparation des deux pics est :

30



$$\Delta H = \frac{3}{4}\,\mu r^{-3}\,(3\cos^2\theta''-1)(3\cos^2\gamma-1)(3\cos^2\phi-1)$$

Dans le cas d'une poudre :

$$\Delta H = \frac{3}{4}\,\mu\,(3\cos^2\gamma-1)(3\cos^2\phi-1).r^{-3}$$

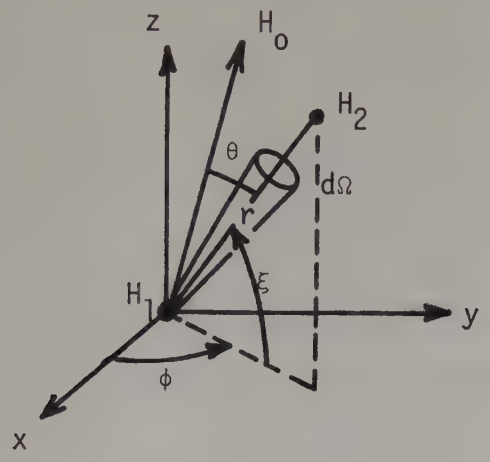
2.6.2.1.4 — Remarques. Cas des Zeolithes |51|

Dans le cas des zéolithes du système uniaxe ou biaxe, la loi de probabilité d'orientation du vecteur proton-proton de l'eau incluse n'est pas isotrope.

L'écart du doublet du spectre d'absorption protonique s'exprime par une valeur moyenne lors du mouvement des molécules d'eau dans les cavités :

105 $$\Delta H = \frac{3}{5}\,\pi\,\mu\,r^{-3}\int_o^{\pi}\int_o^{\pi}(3\cos^2\theta-1)\;\pi\;(\psi,\xi)\;2\pi\sin\psi\;.\;d\psi\;.\;d\xi$$

31



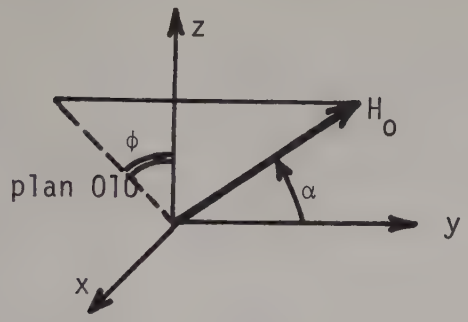
$\pi(\psi,\xi)$ est la probabilité d'orientation du vecteur proton-proton.

π est exprimé en harmoniques sphériques et développé au second ordre.

Utilisant le théorème d'addition des polynomes de Legendre :

106 $$\Delta H = \frac{3}{5}\,\mu\,\pi\,r^{-3}\left[(6\lambda+\nu-2\nu\cos\phi)\cos^2\alpha - 2\lambda - \nu + 2\nu\cos^2\phi\right]$$

32



ϕ et α fixent l'orientation de H_o

La loi expérimentale de la variation de l'écart des doublets avec α et ϕ est de la forme :

107 $$\Delta H = k\,(3\cos^2\alpha-1)$$ pour un cristal uniaxe

108 $$\Delta H = k'\left[(1+4\cos^2\phi)\cos^2\alpha + (1-\cos^2\phi)\right]$$ pour un cristal biaxe

k et k' sont déduits des valeurs expérimentales.

Il est alors possible de connaître la valeur des coefficients λ et ν du développement au second ordre de la loi de probabilité en fonction des angles ψ et ξ.

Par exemple dans le cas de la stilbite k' = 1,7 (ΔH en Gauss)

109 $$\pi(\psi,\xi) = \frac{1}{4\pi}\left[0{,}88 + 0{,}35\ \cos^2\psi + 0{,}47\ \sin^2\psi\ \cos 2\xi\right]$$

Les vecteurs proton-proton ont tendance à s'orienter le long de l'axe OIO dans le plan $\xi = 0$.

2.6.2.2 ——— Second moment

2.6.2.2.1 —— Cas du monocristal

Dans le cas d'un monocristal, l'expression du second moment (p. donne lieu à une modification calquée sur les expressions précédentes lorsque les distances internoyaux restent constantes.

Lorsque les distances internoyaux ne restent pas constantes au cours du mouvement, il est nécessaire de prendre la moyenne dans le temps d'expressions complètes du type $(3\cos^2\theta-1).r^{-3}$ qui ne se déterminent plus de façon aussi simple. Il devient alors nécessaire, en l'absence de possibilités de calculs numériques, de faire des hypothèses.

Andrew et Eades [52] ont donné le développement de chaque U_{jk} ($U_{jk} = (3\cos^2\theta_{jk}-1).r_{jk}^{-3}$) en fonction des angles polaires et azimuthaux du champ Zeeman et du rayon vecteur $\overline{r_{jk}}$. k étant l'une des n positions possibles du noyaux,

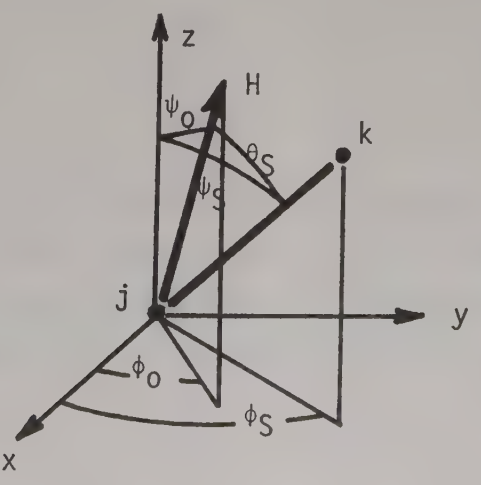
110 $$\overline{U_{jk}} = A\cos^2\psi_o + B\sin^2\psi_o \cdot \cos\phi_o + C\sin^2\psi_o \cdot \sin\phi_o + D\sin^2\psi_o \cdot \cos^2\phi_o + E\sin^2\psi_o \cdot \sin^2\phi_o + F\sin^2\psi_o \cdot \sin^2\phi_o - G$$

33

111 $$A = \frac{3}{n^2}\sum_{1}^{n^2} r_{jk}^{-3}\cos^2\psi_S$$

112 $$B = \frac{3}{2n^3}\sum r^{-3}\sin 2\psi_S \cdot \cos\phi_S$$

113 $$C = \frac{3}{2n^2}\sum r^{-3}\sin 2\psi_S \cdot \sin\phi_S$$



114 $$D = \frac{3}{n^2} \Sigma\, r^{-3} \sin^2\psi_S \cdot \cos^2\phi_S$$

115 $$E = \frac{3}{2n^2} \Sigma\, r^{-3} \sin^2\psi_S \cdot \sin^2\phi_S$$

116 $$F = \frac{3}{n^2} \Sigma\, r^{-3} \sin^2\psi_S \cdot \sin^2\phi_S$$

117 $$G = \frac{1}{n^2} \Sigma\, r^{-3}$$

Dans le cas d'un mouvement continu, les sommes seraient remplacées par des intégrales.

Dans le cas d'un grand nombre de positions du noyau lors du mouvement le calcul devient vite inextricable. Il faut remarquer cependant que le facteur principal est le terme r^{-3}. La réduction calculée avec la seule valeur moyenne G donne une valeur un peu forte (dans le cas du cyclohexane à 186°K, valeur trop forte dans le rapport 1/0,63 environ).

La considération du seul terme G permet le calcul direct dans le cas de réorientations de type continu. Andrew et Eades |[52]|, Mac Dowell et Raghunattan |[53]| ont effectué des calculs de r^{-3} ou r^{-6} moyen lorsque les noyaux décrivent des sphères lors de leur mouvement.

L'expression de la contribution intermoléculaire au second moment peut être simplifiée en admettant, ce qui est surtout vrai lorsque les distances sont grandes, que tous les noyaux des molécules, ou parties de molécules en mouvement, sont concentrés au centre de la molécule ou de la partie en mouvement |[54]||[55]||[56]|.

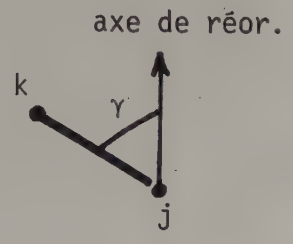
2.6.2.2.2 — Echantillon pulvérisé

Lorsqu'il y a conservation, lors du mouvement, des distances internucléaires (c'est le cas de la plupart des contributions intramoléculaires) la moyenne au cours du temps des termes U_{jk} fait intervenir l'angle entre le champ Zeeman et l'axe de réorientation de la

molécule. Cet angle variant avec l'orientation du grain de matière de l'échantillon, il est nécessaire de prendre la valeur moyenne sur l'espace de la fonction $\overline{U_{jk}}^2$ ($\overline{U_{jk}}$ étant la valeur moyenne sur le mouvement).

Le facteur de réduction ρ du second moment, par rapport à la valeur du second moment lorsque le système moléculaire est figé, a été calculé dans différents cas |46||23|

34



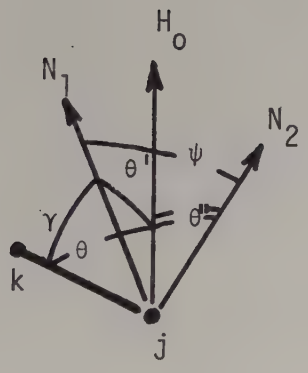
Réorientation autour d'un axe d'ordre 2 :

$$\rho = 1-3\cos^2\gamma.\sin^2\gamma$$

Réorientation autour d'un axe d'ordre > 3 :

$$\rho = \frac{1}{4}(3\cos^2\gamma-1)^2$$

35



Réorientation autour de 2 axes N_1 et N_2 d'ordre > 3 :

$$\rho = \frac{1}{16}(3\cos^2\gamma-1)^2(3\cos^2\psi-1)^2$$

Réorientation autour de 2 axes l'un d'ordre 2 l'autre d'ordre > 3 :

$$\rho = \frac{1}{4}(3\cos^2\gamma-1)^2(1-3\cos^2\psi.\sin^2\psi)$$

Lorsqu'au cours du mouvement, les distances internucléaires ne restent pas constantes, le calcul n'est relativement simple que lorsque le nombre de positions d'équilibre de chaque noyau est petit.

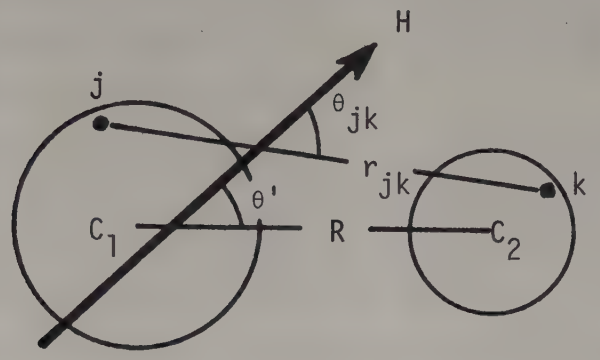
L'expression générale de $\overline{U_{jk}}^2$ est remplacée par la moyenne spatiale sur ψ_o et ϕ_o du carré de la moyenne sur le mouvement de U_{jk}

$$(\overline{U_{jk}})^2 = \frac{1}{5}(A^2+D^2+F^2+5G^2) + \frac{4}{15}(B^2+C^2+E^2) + \frac{2}{15}(AD+AF+DF) - \frac{2}{3}G(A+D+F)$$

Les termes tels que A, B, C... étant toujours des termes moyens pris sur le mouvement et qu'il est souvent impossible de calculer directement.

Fratiello et Douglass [57] ont cependant démontré que dans le cas de la réorientation isotrope des noyaux sur deux sphères la valeur moyenne lors du mouvement du facteur $(3\cos^2\theta_{jk}-1).r_{jk}^{-3}$ était exactement égale à $\frac{1}{R^3}(3\cos^2\theta'-1)$, R distance intercentres, θ' angle de H_o avec le vecteur C_1C_2.

36



Ce qui n'avait été vu que comme une approximation par Andrew, était une réalité. Dans le cas de réorientations non plus isotropes mais autour d'axes au hasard, les différences sur les seconds moments peuvent atteindre 10 %. Dans le cas de réorientation isotrope des noyaux sur deux sphères, l'expression du second moment intermoléculaire s'écrira :

$$\frac{3}{5} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 N \sum_k R_{jk}^{-6}$$

N : nombre de noyaux par molécule

R E M A R Q U E - Réorientation moléculaire et rotation macroscopique [58][59][60]

Si la réorientation moléculaire produit un rétrécissement de la partie visible du spectre, une rotation d'ensemble de l'échantillon modifie également l'expression de l'interaction dipolaire par l'introduction de facteur 1/2 $(3\cos^2\alpha-1)$, α étant l'angle formé par le champ magnétique et l'axe de rotation. Le critère de modification est encore que la fréquence du mouvement soit de l'ordre de la largeur dipolaire statique. Pour les noyaux à fort moment magnétique (proton, fluor) les fréquences de rotation demandées, 20 à 60 kHz, dépassent

les possibilités des systèmes mécaniques. Il est cependant possible de faire tourner le champ magnétique tant que la fréquence est inférieure à la fréquence de Larmor auquel cas les noyaux moments suivent adiabatiquement le champ tournant. La différence provient surtout du fait que les paires nucléaires tournant toutes en phase, la partie dépendante du temps de l'interaction dipolaire provoque l'apparition de bandes latérales importantes. Il ne faut donc pas en tenir compte pour les calculs de réduction de moment.

Il devient alors possible de mettre en évidence des interactions plus fines que l'interaction dipolaire directe, comme le déplacement chimique ou le couplage spin-spin indirect. Ces phénomènes anisotropiques sont alors représentés par des moyennes scalaires sauf dans le cas où les tenseurs de couplage possèdent une composante antisymétrique.

2.7 ——— INFLUENCE DE L'INTERACTION NOYAU-ELECTRON DANS LA RESONANCE PROTONIQUE

2.7.1 ——— Le déplacement chimique

Même lorsque les électrons orbitaux ne possèdent pas de paramagnétisme orbital ou de spin, la fréquence de résonance du noyau est affectée par la présence de ces électrons.

En présence d'un champ Zeeman H_o, au mouvement des électrons périphériques se trouve superposé un mouvement de précession des charges (le courant électrique ainsi produit crée, au niveau du noyau, un champ magnétique proportionnel à H_o et qui vient donc s'y ajouter).

Au premier ordre, ce déplacement de champ n'intéresse que l'atome.

Au second ordre, ce déplacement de champ dépend de la nature du composé chimique par effet inductif.

Au total : $H_{agissant} = H_o(1-\sigma)$, σ est généralement > 0 (effet d'écran).

σ est une grandeur tensorielle mais dans un liquide où cet effet est décelable, on considère pour σ une valeur scalaire moyenne :

118 $$\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})$$

Dans quelques cas très favorables, il a été possible de mesurer l'anisotropie de la constante d'écran pour un solide soumis au champ H_o. Andrew et Tunstall [61] étudiant la variation de l'asymétrie du spectre de résonance de F^{19} avec le champ H_o ont montré que le tenseur de étant à symétrie axiale, la valeur du second moment est :

119 $$S_2 = S_2^o + \frac{4}{45}(\sigma_{/\!/}-\sigma_{\perp})^2 H_o^2$$

S_2^o étant la valeur du second moment d'origine dipolaire au sens classique.

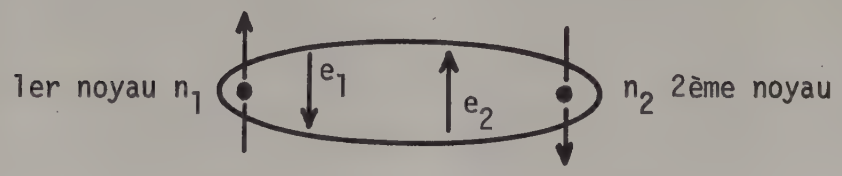
Ils trouvent pour $\sigma_{//} - \sigma_{\perp}$ la valeur 25.10^{-4} pour les composés :

1,2 difluorotétrachloroéthane
1,2 dibromotétrafluoroéthane
1,2,4 trifluorobenzène.

2.7.2 ——— L'interaction indirecte entre spins

Cette interaction est due au couplage entre le moment magnétique du noyau et le champ moléculaire dû aux électrons. En première approximation, cet effet est indépendant du champ Zeeman et de la température.

37



L'interaction inter spins n_1-e_1, e_1-e_2 (principe de Pauli), e_2-n_2 impose les orientations de n_2 par rapport à n_1.

L'énergie d'interaction est de la forme :

120

$$H = J_{12}.I_1.I_2$$

J_{12} constante de couplage, est un tenseur dont les axes principaux sont liés à la molécule. Dans le cas de réorientations rapides et isotropes il sera remplacé par une valeur moyenne.

Il est théoriquement possible de calculer J_{12} à l'aide de l'énergie cinétique électronique, l'interaction moment orbital-moment nucléaire, l'interaction électron s-moment nucléaire et interaction directe spin-spin s'il n'existe pas de mouvement isotrope.

2.7.3 ——— Modification des niveaux R.M.N. par résonance quadrupolaire

Le phénomène de résonance quadrupolaire (découvert en 1950 par Dehmelt et Kruger |62|) est utilisé pour la détermination des forces électriques de liaison dans les solides.

- Moment quadrupolaire nucléaire.

Les charges électriques ne sont pas réparties uniformément dans le noyau, mais celui-ci est animé d'un mouvement de rotation rapide sur lui-même. La densité moyenne des charges au cours du mouvement présentera donc une symétrie de révolution.

Lorsque le noyau est étendu en dimension, l'énergie électrostatique d'interaction entre le noyau et les électrons orbitaux est la somme de deux termes |63| :

121 $$W = e \int_{\text{noyau}} \rho_n \cdot \phi_e \cdot d\tau - \frac{Ze^2}{K_e} \int_{\text{électrons}} \frac{\rho_e \cdot d\tau}{r}$$

$e\rho_n$: densité de charge du noyau,
$e\rho_e$: densité de charge des électrons orbitaux,
ϕ_e : potentiel électrostatique des électrons orbitaux ($\phi_e = \int \frac{e\rho_e \, d\tau}{r}$)

Le développement en série de Mac Laurin du premier terme ne laisse subsister, pour W, que l'interaction dite "quadrupolaire", les noyaux n'ayant pas de moment dipolaire électrique.

Dans un système d'axes quelconques ayant son origine au centre du noyau, l'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

122 $$H = \frac{1}{2} \left| \phi''_{xx}(o) \cdot e \int \rho_n \cdot x^2 \cdot d\tau + \ldots\ldots + \phi''_{zz}(o) \cdot e \int \rho_n \cdot z^2 \cdot d\tau \right|$$

C'est le produit scalaire de deux tenseurs, le tenseur "moment quadrupolaire" et le tenseur "gradient de champ électrique".

Le potentiel électrique se développant en fonctions sphériques, $\pi_{1m}(x,y,z)$ |64|

123 $$H = \sum_{-2}^{+2} (-1)^m F_{2-m} Q_{2m}$$

124 $$Q_{2m} = \sum_k e_k \cdot \pi_{2m} (x_k, y_k, z_k)$$

k caractérisant les protons, seules particules chargées.

125 $$Q_{2o} = \frac{1}{2} \sum_k e_k (3Z_k^2 - r_k^2) = \frac{1}{2} C \left| 3I_z^2 - I(I+1) \right|$$

126 $$Q_{2\pm1} = \mp \sqrt{3}/2 \sum_k e_k Z_k (x_k \; iy_k) = \mp \frac{1}{2} \sqrt{3}/2 \; C \; (I_z . I_\pm + I_\pm . I_z)$$

127 $$Q_{2\pm2} = \sqrt{3}/8 \sum_k e_k (x_k \pm iy_k)^2 = \sqrt{3}/8 \; C \; I_\pm^2$$

C'est cette grandeur tensorielle Q à 5 composantes qui est le moment quadrupolaire de l'objet. La constante C vaut :

128 $$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}$$

de même :

129 $$F_{2o} = \frac{1}{2} \phi''_{zz}(o)$$

130 $$F_{2\pm1} = \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi''_{xz} \pm i\phi''_{yz})_o$$

131 $$F_{2\pm2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (\phi''_{x^2} - \phi''_{y^2} \pm 2i\phi''_{xy})_o$$

Si x y z sont maintenant les axes de symétrie de la fonction potentiel, au voisinage de O les F deviennent :

132 $$F_{2o} = \frac{1}{2}\,\phi''_{z^2}(o)$$

$$F_{2\pm2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\,\eta\,\phi''_{z^2}(o)$$

η écart à la symétrie de révolution du champ $\eta = \left(\frac{\phi''_{x^2} - \phi''_{y^2}}{\phi''_{z^2}}\right)_o$

L'hamiltonien d'interaction devient :

133 $$H = \frac{e\,\phi''_{z^2}(o).Q}{4I(2I-1)}\left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}\,(I_-^2+I_+^2)\right]$$

Dans le cas d'un champ électrique de révolution autour de Oz, $\eta = 0$.

134 $$\phi''_{z^2} = -\,2\phi''_{x^2} = -\,2\phi''_{y^2}$$

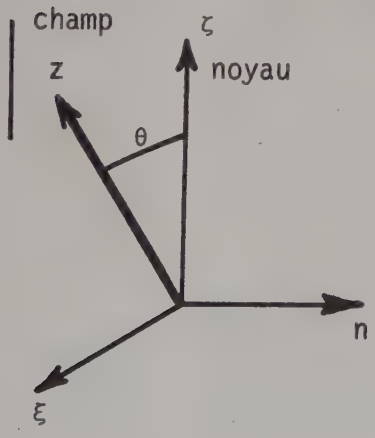
L'expression (122) devient :

135 $$H = \frac{e}{4}\,\phi''_{z^2}(o)\int \rho_n.d\tau\,(3z^2-r^2)$$

$$r^2 = x^2+y^2+z^2$$

ou encore, θ étant l'angle entre ζ (axe de symétrie du noyau) et z (axe de symétrie du champ)

38



136 $$\int \rho_n.d\tau(3z^2-r^2) = \int \frac{3\zeta^2-r^2}{2}\cdot\rho_n.d\tau(3\cos^2\theta-1)$$

Les valeurs quantifiées de cos θ étant définies par l'opératuer moment cinétique :

137 $$3\cos^2 -1 = \frac{3M^2-I(I+1)}{I(I+1)}$$

M : composante de I dans la direction de l'axe de symétrie du gradient.

On retrouve dans le cas du champ de révolution le même résultat que dans (133) (avec $\eta = 0$) en posant :

138 $$Q = \frac{2I-1}{2(I+1)} \int (3\zeta^2 - r^2)\rho_n . d\tau$$

L'ellipticité des charges nucléaires est toujours faible (les plus fortes dissymétries étant obtenues pour le spin le plus élevé).

Isotopes	G_a^{69}	I_n^{113}	I_n^{115}	Cl^{35}
$Q(\times 10^{-24}\ cm^2)$	0,233	1,16	1,17	0,0789

Il est impossible de créer artificiellement des gradients de champ électrique assez élevés pour exercer un couple notable sur les noyaux $|^{42}|$. Dans les liaisons ioniques, à part l'effet de polarisation, le moment quadrupolaire n'a pas d'interaction. Par contre, dans les liaisons covalentes, les gradients peuvent atteindre 10^{+15} u.e.s. Dans les structures cristallines, il y a lieu en plus, de tenir compte des charges autres que celles de la molécule même.

Dans le cas du champ de révolution, les niveaux d'énergie correspondant aux états stationnaires $|M)$ donnant la forme diagonale de H sont :

139 $$W_M = (M|H|M) = \frac{\phi_{z^2}(o)}{4I(2I-1)} \cdot eQ.|3M^2 - I(I+1)|$$

Pour $I = 3/2$ $M = \pm 1/2, \pm 3/2$ il y a deux niveaux

$I = 1$ $M = 0, \pm 1$ il y a deux niveaux

$I = 5/2$ $M = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ il y a trois niveaux.

Les règles de sélection étant les mêmes que pour la résonance magnétique, l'excitation ayant lieu par un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de symétrie : $\Delta M = \pm 1$

140 $$\nu_{M\to M+1} = \frac{3}{4}\frac{eQ}{h}\,\phi''_{z^2}(o)\cdot\frac{2|M|+1}{I(2I-1)}$$

I = 3/2 1 transition I = 5/2 2 transitions

Ces fréquences se situent dans la longueur d'onde du mètre.

Dans les composés solides pour lesquels les molécules effectuent des mouvements de réorientation, lorsque la fréquence des sauts est inférieure à la fréquence du phénomène de résonance entre deux niveaux, |67| le phénomène de la rotation modifie cependant l'état de spin dans un référentiel lié au champ et donc réduit la durée de cet état provoquant un élargissement des niveaux ΔW donné par la relation de Heisenberg $\Delta W \simeq \hbar/\tau$. τ étant lui-même lié à la température, la raie deviendra vite invisible lorsque la température s'accroîtra.

Lorsqu'elle n'est pas étudiée pour elle-même, l'apparition de couplages quadripolaires peut modifier les niveaux d'autres interactions comme l'interaction Zeeman magnétique lorsqu'on s'intéresse à la résonance protonique nucléaire.

Dans le cas, l'interaction quadrupolaire est une PERTURBATION de cette dernière |68||69|.

141 $$H = -\mu\frac{M.H_o}{I} + \frac{eQ}{4I(2I-1)}\,\phi''_{z^2}(o)\cdot\left[3M^2-I(I+1)\right]$$

α étant l'angle entre le champ Zeeman H_o et le gradient de champ électrique, les énergies deviennent au premier ordre :

142 - ordre 0 $$W_M^o = -h.\nu_L\,M$$

143 - 1er ordre $$W_M^1 = \frac{1}{4}\cdot\frac{e\,Q.\phi''_{z^2}(o)}{2i(2I-1)}\left[3M^2-I(I+1)\right].(3\cos^2\alpha-1)$$

Le changement de fréquence est donc au premier ordre :

144 $$\nu(1) = \frac{e\,Q.\phi''_{z^2}(o)}{8\,h\,I(2I-1)}\cdot(M-1/2)(3\cos^2\alpha-1)$$

Dans un monocristal où cos α est fixe, il apparait 21 composantes pour chaque raie correspondant à un site dans le cristal.

Le spectre d'une poudre sera étalé et invisible.

2 | Bibliographie

1 - E.M. PURCELL, *Amer. J. Phys.*, 1954, 22, 1.

2 - J.M. PESCIA, *Journal de Physique*, 1966, 27, 782.

3 - J.H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 1940, 57, 426.

4 - P.L. SCOTT, C.D. JEFFRIES, *Phys. Rev.*, 1962, 127, 32.

5 - E.R. ANDREW, *Nuclear Magnetique Resonance*, Cambridge Univ. Press, 1955.

6 - A. ABRAGAM, *Les Principes du Magnétisme Nucléaire*, P.U.F., 1961.

7 - N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, *Phys. Rev.*, 1948, 73, 679.

8 - ALTSHULER, KOZYREV, *Electron Paramagnetique Resonance*, Acad. Press New-York, 1964.

9 - P. LALANNE, *Thèse 3ème cycle*, Bordeaux, 1970.

10 - P. SELIDGMAN, *Journal of the P.C.A. Research and Development Laboratories*, Janvier 1968, 52.

11 - J.C. GOURDON, P. LOPEZ, J. PESCIA, *Peint. Pigm. Vernis*, 1968, 44, 257.

12 - E.M. PURCELL, *Physica*, 1951, XVII n°3-4, 282.

13 - E.R. ANDREW, *Bd*, 1963, 67, 295.

14 - J.M. CHEZEAU, *Thèse*, Bordeaux, 1970.

15 - G.E. PAKE, *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 327.

16 - W.A. WOOSTER, *Zeits f. Krist.*, 1936, 94, 375.

17 - D.F. HOLCOMB, B. PEDERSEN, *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 3270.

18 - M. SOUTIF, B. DREYFUS, Y. AYANT, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1951, 395.

19 - M. SOUTIF, Y. AYANT, *J. Chim. Phys. et Rad.*, 1952, C, 107.

20 - S. VISWERWARAMURTHY, *Indian J. Pure app. Phys.*, 1965, 3, 313.

21 - G.E. ZIEGLER, *Zeits f. Krist.*, 1934, 89, 459.

22 - E.R. ANDREW, R. BERSOHN, *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 159.

23 - J. DUFOURCQ, *Thèse 3ème cycle*, Bordeaux, 1968.

24 - H.S. GUTOWSKY, G.B. KISTIAKOWSKY, G.E. PAKE, E.M. PURCELL, *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 972.

25 - J.W. Mac GRATH, *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 3746.

26 - R. BERSOHN, H.S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 651.

27 - J.L. KAPLAN, *Physica*, 1969, 41, 389.

28 - J.H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 1948, 74, 1168.

29 - D.E. O'REILLY, T. TSANG, *Phys. Rev.*, 1962, 128, 2639.

30 - E.R. ANDREW, D. HYNDMAN, *Discuss. Farad. Soc.*, 1955, 19, 1187.

31 - E.R. ANDREW, *Phys. Rev.*, 1953, 91, 425.

32 - H. WALQUIST, *J. Chem. Phys.*, 1961, 35, 1708.

33 - J. DEMARQUAY, J. FRAISSARD, *J. Chem. Phys.*, 1966, 63, 1156.

34 - J.A. TJON, *Phys. Rev.*, 1966, 143, 259.

35 - M. GOLDMAN, *Le Journal de Physique*, 1964, 25, 843.

36 - L. PETRAKIS, *J. Chem. Education*, 1967, 44, 432.

37 - D. MAC CALL, R.W. HAMMING, *Acta Cryst.*, 1959, 12, 81.

38 - D. MAC CALL, R.W. HAMMING, *Acta Cryst.*, 1963, 16, 1071.

39 - J.M. DEREPPE, R. TOUILLAUX, M. VAN MEERSSCHE, *J. Chim. Phys.*, 1966, 63, 1265.

40 - N.V. GORSKAYA, E.I. FEDIN, *Kristallografiya*

41 - A.I. KITAIGORODSKII, *14ème Colloque Ampère*, Ljubljana, 1967.

42 - Y. YUKITOSHI, H. SUGA, S. SEKI, J. ITOH, *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, 12, 506.

43 - E.R. ANDREW, K.M. SWANSON, B.R. WILLIAMS, *Proc. Phys. Soc.*, 1961, 77, 36.

44 - R. VAN STEENWINKEL, *Zeits Naturforschung*, 1969, 24, 1526.

45 - E.R. ANDREW, A. BRADBURY, R.G. EADES, *Nature*, (London), 1958,182,1659.

46 - A.G. LUNDIN, S.P. GABUDA, *Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem.*, 1968, 178, 62.

47 - R.G. EADES, *Thèse*, University of St Andrews, 1952.

48 - N. BLOEMBERGEN, T.J. ROWLAND, *Acta Metallurgica*, 1953, 1, 731.

49 - N. BLOEMBERGEN, T.J. ROWLAND, *Phys. Rev.*, 1955, 97, 1679.

50 - E. JEHNKE, F. EMDE, *Tabulated Functions*, 1948.

51 - X. PARE, *Thèse*, Grenoble, 1955.

52 - E.R. ANDREW, R.G. EADES, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, 216, 398.

53 - C.A. MAC DOWELL, P. RAGHUNATHAN, *Mol. Physics*, 1967, 13, 331.

54 - G.W. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 3081.

55 - G.W. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 4325.

56 - G.W. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 4229.

57 - A. FRATIELLO, D.C. DOUGLASS, *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 974.

58 - E.R. ANDREW, R.G. EADES, *Disc. Farad. Soc.*, 1962, 34, 38.

59 - H. SUGA, S. SEKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1962, 35, 1905.

60 - E.R. ANDREW, L.F. FARNELL, *Mol. Physics*, 1968, 15, 157.

61 - E.R. ANDREW, D.P. TUNSTALL, *Proc. Phys. Soc.*, 1963, 81, 986.

62 - H.G. DEHMELT, *Zeits Physik*, 1951, 130, 480.

63 - H. KOPFERMAN, *"Nuclear Moments"*, Acad. Press, 1958.

64 - F. BERTEIN, *"Bases de l'électronique quantique"*, Eyrolles, 1965.

65 - C.H. TOWNES, B.P. DAYLEY, *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 782.

66 - T.L. KHOCJANOVA, T.A. BABUSKINA, T.K. SEMIN, *Zh Strukt Khim SSSR*, 1966, 7, 634

67 - Y. AYANT, *Thèse*, Paris, 1954.

68 - T.P. DAS, E.L. HAHN, *Sol. State Phys.*, 1958, suppl. 1.

69 - M.H. COHEN, F. REIF, *Sol. State Phys.*, 1957, 5, 321.

3 - Etude par resonance protonique des mouvements de reorientation moleculaire dans les cristaux de durène, iododurène et chlorodurène

3.1 ———— REORIENTATION MOLECULAIRE DANS LES COMPOSES COMPORTANT DES GROUPEMENTS METHYLES

L'examen des spectres de résonance protonique dans certains alcanes [1][2][3] (méthylchloroforme, 2,2-dinitropropane, 2-chloro-2-nitropropane) a montré qu'aux températures les plus basses de l'expérience (-196°C), pour des composés pulvérisés, la réorientation du groupement CH_3 était un phénomène général.

Largeur de raie R.M.N. et forme de raie conduisent à la conclusion que les groupements CH_3 subissent des réorientations gênées autour de leur axe de symétrie par un mécanisme d'effet tunnel, à basse température, à travers les barrières s'opposant à la rotation. Des irrégularités sont parfois observées [4] dans les valeurs de T_1 aux plus basses températures (2,2 et 2,3-diméthylbutane) qui ne peuvent s'expliquer selon un modèle d'effet tunnel avec barrière indépendante de la température.

Eades et Jones [5] émettent alors l'hypothèse, pour ces mêmes composés, que le spectre étant plus étroit à 20°K que ce qui est prévu par l'effet tunnel du CH_3 (T_1 n'étant pas sensible à ce mouvement) un seul des CH_3 effectue ce passage. Des considérations d'encombrement stérique amènent à préciser cette question [6]. C'est ainsi que

dans les composés 2,4-diméthylpentane 2,2,4 et 2,3,4-triméthylpentane les groupements méthyles des carbones 1 et 5 sont plus libres.

Le mouvement des groupements méthyles substituants du benzène peut être mis seul en évidence tant que la structure du composé n'atteint pas une symétrie géométrique suffisante. Des travaux déjà anciens de White, Biggs, Morgan et Yager |7||8||9| ont mis en évidence, par absorption diélectrique, des phénomènes de réorientation de l'ensemble de la molécule à partir de cinq substituants d'encombrement comparable.

Dans les triméthylbenzènes (1,2,3 - 1,2,4 - 1,3,5) étudiés par Andrew en résonance protonique |4|, la réduction graduelle du second moment (à 4°K) est due aux effets combinés de l'expansion du réseau et d'un accroissement de l'amplitude des oscillations moléculaires. Les valeurs de T_1 ne permettent pas un ajustement du taux de réorientation sur une simple loi d'activation. En résumé, dans ces composés |10|, à basse température (4°K), l'effet tunnel ne fournit pas de mécanisme de relaxation. Au-dessus de 85°K la comparaison entre les temps de relaxation en champ élevé et dans le référentiel tournant indique des mouvements moléculaires supplémentaires trop lents pour une relaxation spin réseau ou même une modification du spectre observé.

Allen et Howard |11| ont cherché la corrélation entre le nombre de minimums de T_1 dans la zone de température où le mouvement de CH_3 est actif et divers paramètres dans le cas des méthylbenzènes. Pour le 1,2,3,5-tétraméthylbenzène, il n'a pas été trouvé qu'à un minimum de T_1 corresponde le mouvement d'un seul type de méthyle dans un site donné.

Pour les molécules benzéniques régulièrement substituées ou non substituées, il existe, avant la fusion, une possibilité de mouvements de réorientation supplémentaire de toute la molécule autour de l'axe d'ordre 6 perpendiculaire au cycle. La perte de cette liberté de réorientation à plus basse température (surtout pour les dérivés pentasubstitués par des substituants d'encombrement comparable) peut se faire avec apparition d'un nouveau réseau de molécules rigides.

Andrew [12] étudiant la résonance protonique du benzène a montré que de 90 à 120°K la réorientation moléculaire autour d'un axe d'ordre 6 introduit un rétrécissement progressif de la raie (la fréquence de réorientation passant de 10^4 Hz à 10^{11} Hz à la température de fusion ; énergie d'activation 3,7 kcal/mole). Deutériant totalement ou partiellement le composé, il a pu estimer les contributions intra et intermoléculaires au second moment sans connaître la structure. La relaxation dipolaire spin-réseau dans le benzène a fait l'objet d'une vérification des prévisions théoriques de Haeberlen [13].

Pour les dérivés penta et hexasubstitués, les études diélectriques antérieures aux études R.M.N. ont permis de montrer que généralement les dérivés pentasubstitués les plus symétriques présentent deux phases cristallines avec, dans la phase haute température, possibilité de réorientation moléculaire.

Pour les dérivés hexasubstitués par CH_3 et Cl (encombrement comparable), il n'y a en général qu'une phase réorientationnelle, la présence de substituants plus gros bloquant la dynamique moléculaire.

Diverses études cristallographiques de structure ont confirmé ces hypothèses assez générales (exemples : dichloro 1,2 tétraméthyl 3,4,5,7 benzène [14], bromo 1 tétraméthyl 2,3,5,6 benzène [15]).

L'hexaméthylbenzène [16], non susceptible d'une étude diélectrique, a fait l'objet d'études en résonance protonique. Les deux types de mouvements ont été détectés (CH_3 et molécule entière). L'examen repris par Allen et Cowking [17] et Bernard et Co [18] met en évidence trois phases solides. La réorientation de CH_3 autour de son axe persiste jusqu'à 20°K. Elle est due à un mécanisme d'effet tunnel. A la variation de T_1 avec la température sont déduites les énergies de réorientation (à 75°K, 1,9 kcal/mole pour CH_3 et 6,7 kcal/mole pour la réorientation de toute la molécule). La mesure de $T_{1\rho}$ fait cependant apparaître près du point de fusion, une diffusion moléculaire dans le réseau. Par diffusion inélastique de neutrons, Hamilton et Co [19] ont pu vérifier leurs calculs de potentiels d'interaction et montrer que dans la phase II, à l'équilibre, il y a distorsion du cycle des substituants par rapport au cycle central, les groupements CH_3 étant alternativement écartés de 0,05 Å par rapport au plan central moléculaire.

Dans le cadre de la R.C.P. "Le Solide Moléculaire", divers benzènes hexa et pentasubstitués ont été étudiés en résonance protonique à l'état polycristallin [20][21][22][23][24]. J.M. Chezeau [24] en a dressé un tableau récapitulatif des principaux résultats avant d'y ajouter sa propre contribution (variation thermique de $T_{1\rho}$ pour le 1,2,3-trichlorotriméthylbenzène et le dichlorodurène). Pour les dérivés hexasubstitués par CH_3 et Cl la dynamique moléculaire s'établit à chaque fois progressivement, tandis que dans les composés pentasubstitués, la réorientation sans changement de phase se produit pour le chloro et le fluorodurène.

C'est devant la concordance des résultats obtenus sur les poudres que nous avons pensé qu'il convenait de rechercher des renseignements supplémentaires à partir d'une étude de composés monocristallins.

Les composés moléculaires choisis pour l'étude sont :

- le durène (1,2,4,5 tétraméthylbenzène),
- l'iododurène (1 iodo-2,3,5,6 tétraméthylbenzène),
- le chlorodurène (1 chloro-2,3,5,6 tétraméthylbenzène).

Les deux premiers composés serviront surtout à mettre au point les hypothèses, de façon à les rendre exploitables numériquement. L'iododurène, cristal orthorhombique, présente de ce fait, de l'intérêt du point de vue des calculs. Il en est de même pour le durène qui, bien que monoclinique, possède seulement deux molécules par maille. Les mouvements dans les trois composés limitent le nombre des réflexions aux rayons X et autorisent donc une structure plus raffinée. Il se posera dans le chlorodurène le problème de la réorientation d'ensemble de la molécule qui viendra s'ajouter au problème du positionnement des protons dans les groupements CH_3.

3.2 ———— IODODURENE

3.2.1 ———— Etude expérimentale

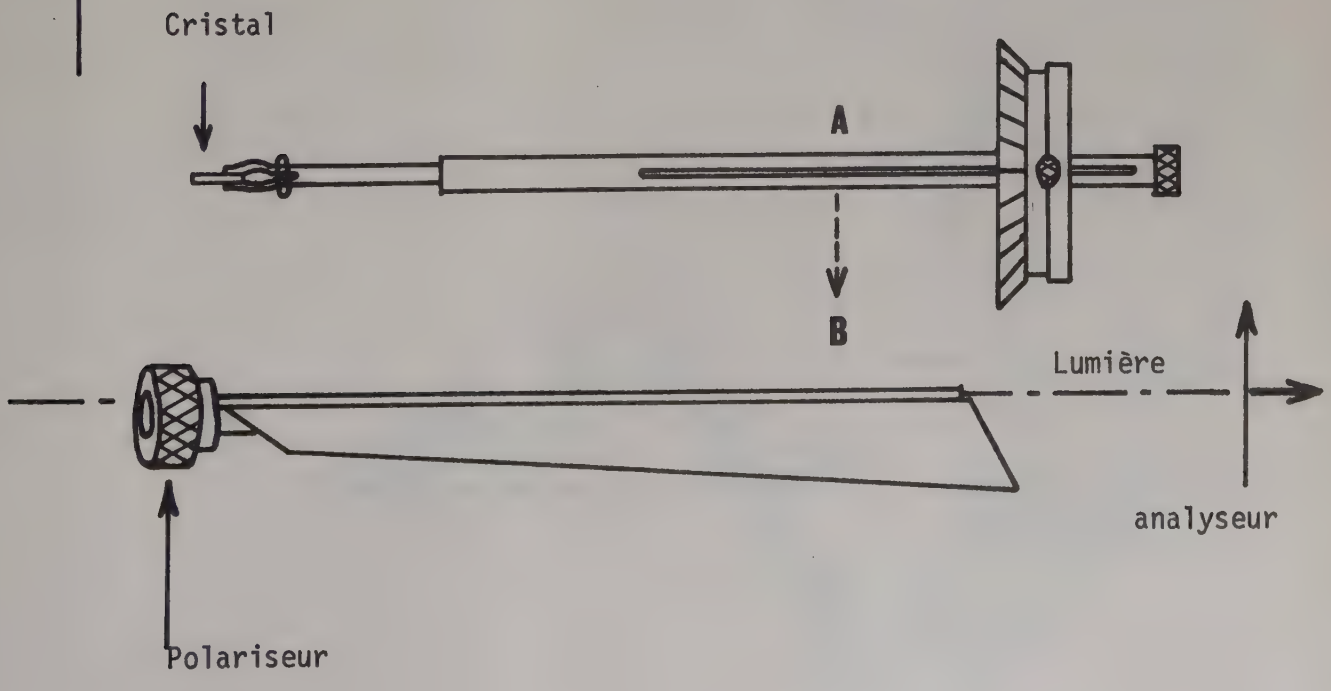
L'iododurène a fait l'objet d'études cristallographiques [25][26]. Il cristallise dans le système orthorhombique et sa croissance se fait selon l'axe $\vec{b}$. La maille appartient au groupe spatial P $2_1 2_1 2_1$. Les paramètres sont :

$a = 15{,}20 \pm 0{,}03$ Å $b = 5{,}55 \pm 0{,}01$ Å $c = 11{,}98 \pm 0{,}03$ Å

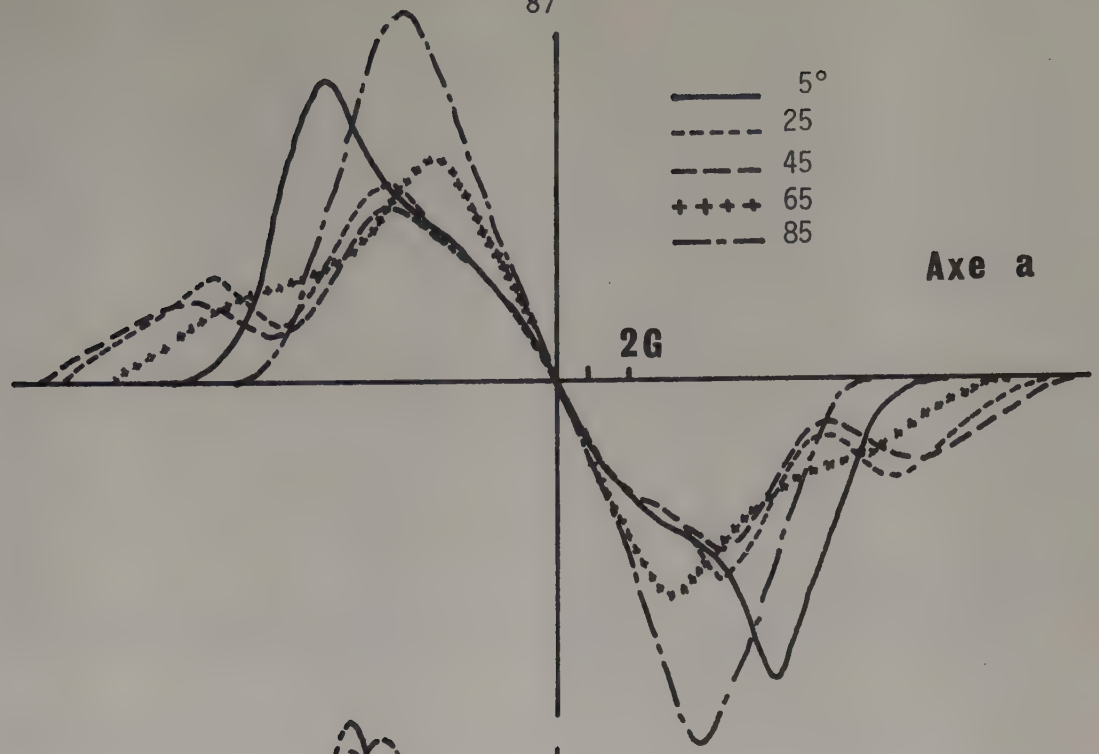
Un monocristal de plusieurs cm^3 a été obtenu par la méthode du four Bridgman à gradient de température. Nous avons taillé trois échantillons en forme de parallèlépipèdes rectangles dont le plus grand axe était respectivement parallèle à "a", "b" et "c". Les orientations des arêtes de ces trois prismes ont été vérifiées aux rayons X par la méthode du cliché de Bragg.

Le spectrographe utilisé est un Trüb Tauber KIS 25 dont le champ directeur est de 5975 Gauss. Une tête spéciale a été adaptée pour la suspension des cristaux dans l'entrefer. Le repérage rapide des axes du plan perpendiculaire au grand axe se fait préalablement en lumière polarisée.

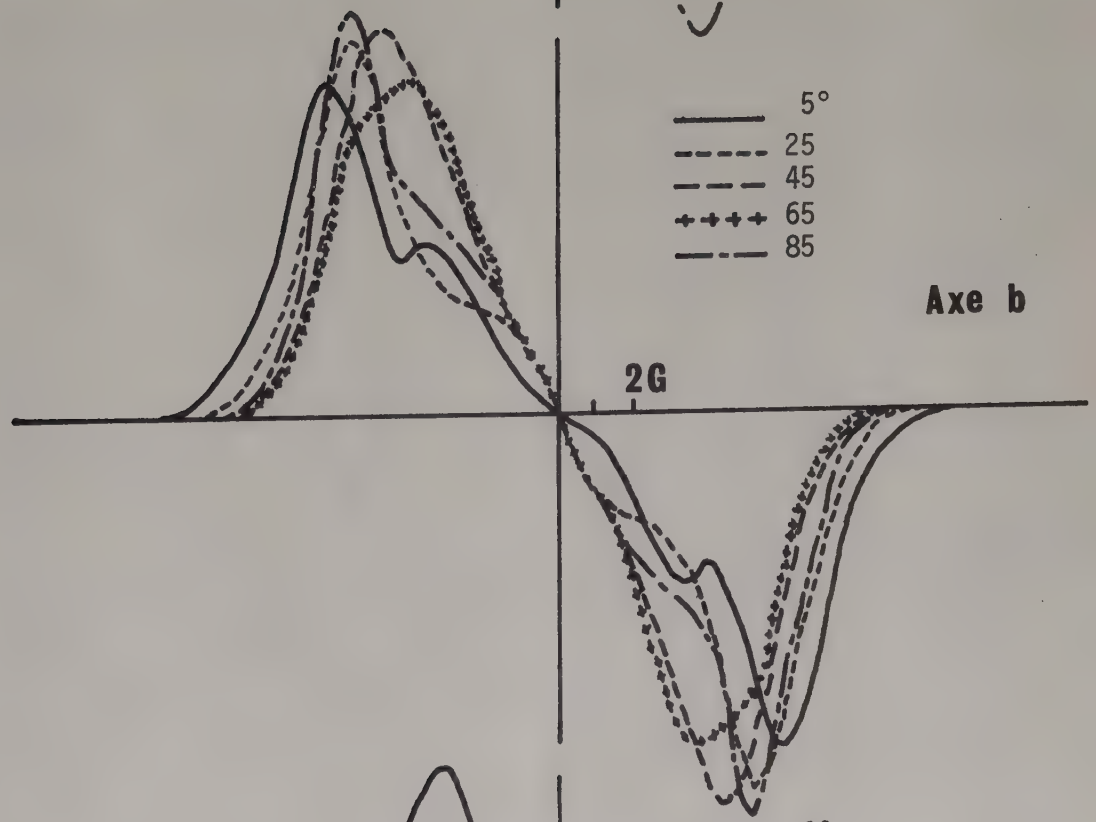
1



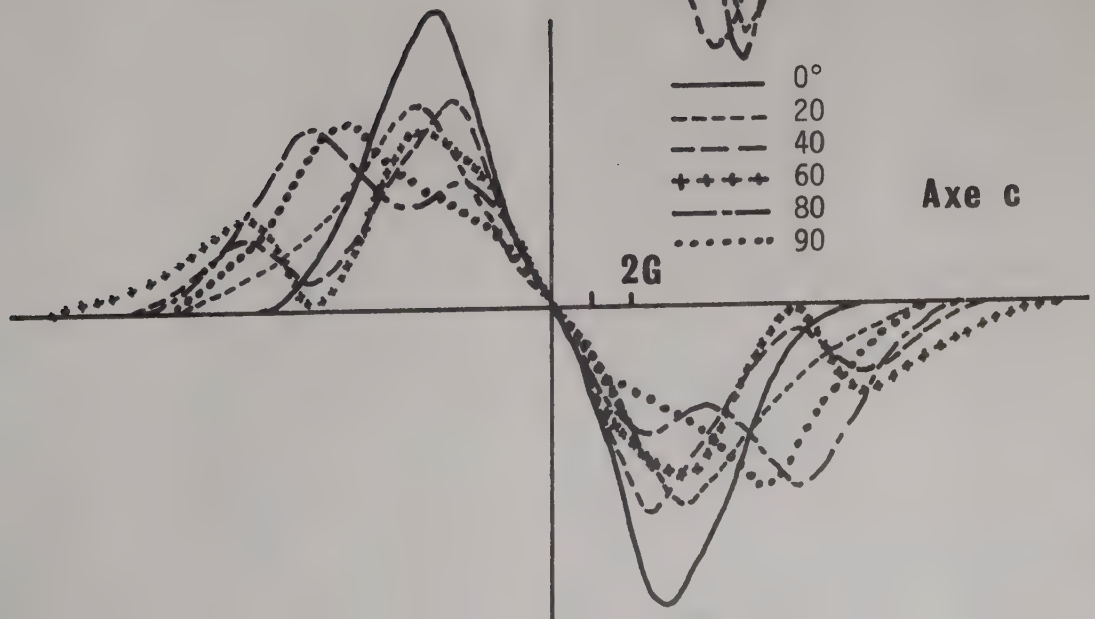
2



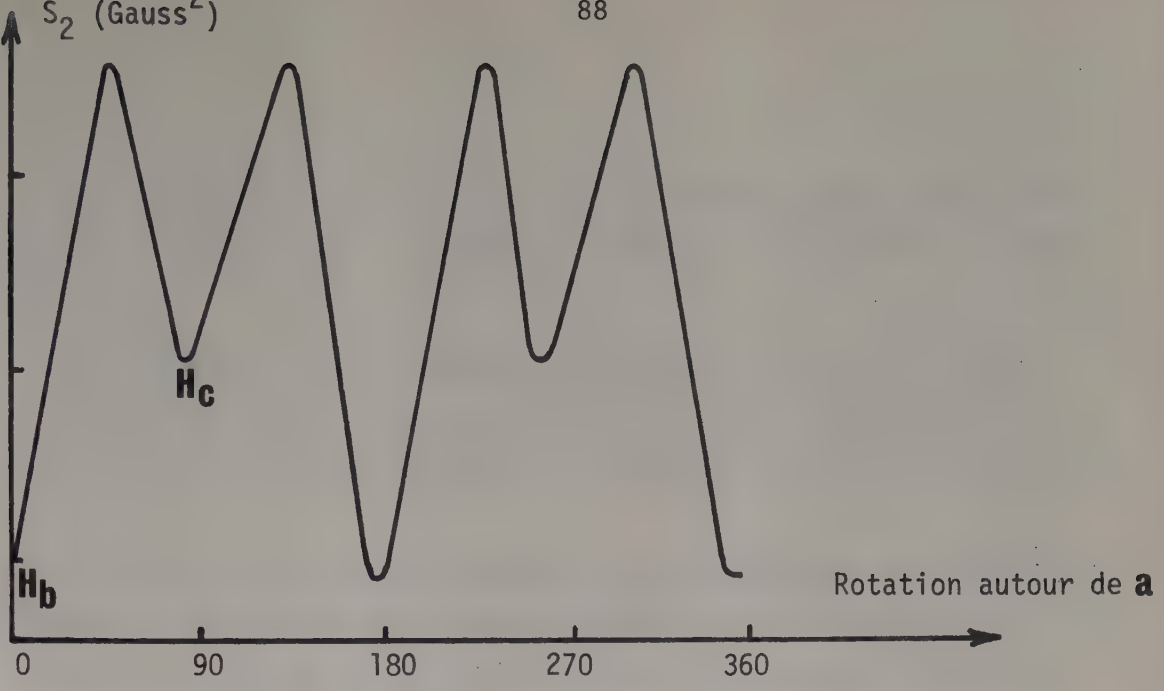
3



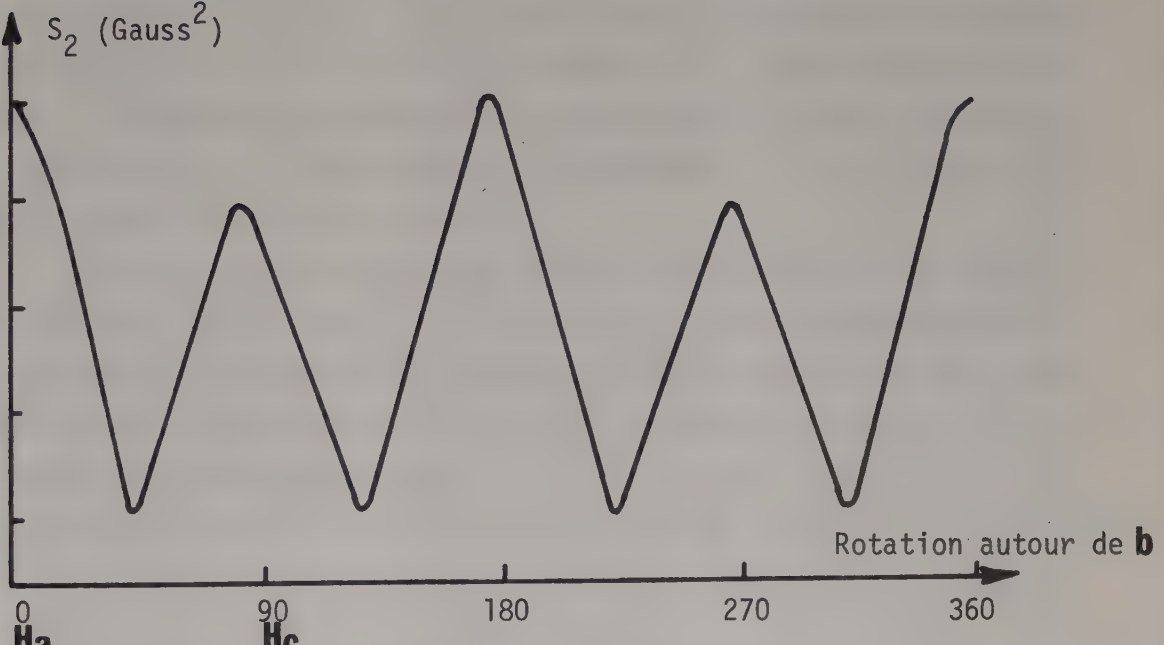
4



5

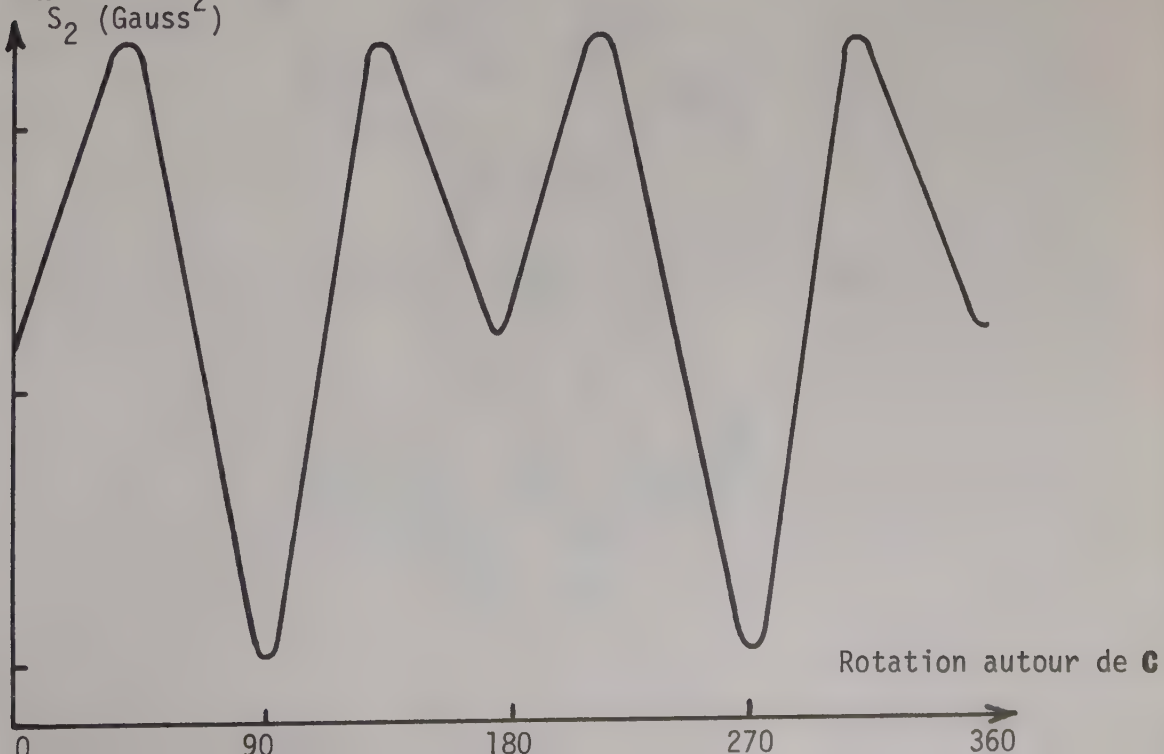

S_2 (Gauss^2)
15
10
5
H_c
H_b
Rotation autour de a
0
90
180
270
360

6


S_2 (Gauss^2)
11
10
9
8
7
Rotation autour de b
0
90
180
270
360

Ha Hc

7


S_2 (Gauss^2)
15
10
5
Rotation autour de c
0
90
180
270
360

Les figures 2, 3 et 4 représentent la variation de l'aspect des spectres en fonction de l'orientation autour de chacun des trois axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

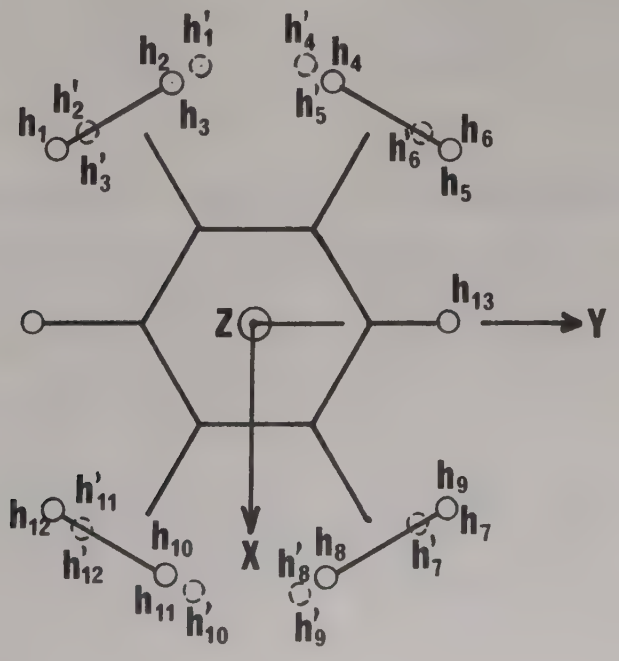
La variation du second moment de la courbe d'absorption R.M.N. en fonction de l'orientation du cristal autour d'un axe principal perpendiculaire au champ directeur est représentée sur les figures 5, 6 et 7.

Pour le calcul du second moment, il est nécessaire de connaître la position des protons des quatre molécules de la maille.

Dans les axes OX, Y, Z, de la figure 8, on calcule la position des protons H_1, H_2, H_3 ... H_{13}. Pour chaque groupement CH_3 on calcule les coordonnées des 3H placés aux sommets d'un triangle équilatéral dont la médiane est située dans le plan du cycle et les coordonnées "prime" (H'_1, H'_2, H'_3 par exemple) correspondant à la position opposée pour le proton situé dans le plan.

Pour passer aux coordonnées dans le trièdre $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ du cristal, il est nécessaire de calculer, à partir des données expérimentales relatives à la position des carbones, le cycle régulier le plus proche du cycle expérimental. A une translation près, la matrice de passage d'un système d'axes dans l'autre est calculée à partir de la position des carbones du cycle et la position des protons est alors fournie.

8



- *Coordonnées des atomes de la molécule d'Iododurène (en Å) :*

	5.342515		7.242630		4,565211		4.054678
H_1	-1.348601	H'_1	-2.211443	H'_{10}	3.173443	H_{10}	2.843153
	-3.101766		-2.660571		0.267150		-0.546719
	7.179504		6.232915		3.744675		3.234142
H_2	-1.393090	H'_2	-0.961696	H'_{11}	1.968057	H_{11}	1.637767
	-3.289982		-3.510533		1.305171		0.491301
	6.358968		5.412379		3.389143		4.410361
H_3	-2.598476	H'_3	-2.167082	H'_{12}	-2.075230	H_{12}	2.785841
	-2.251961		-2.472512		-0.434749		1.193150
	9.120356		8.454670		8.446638		
H'_4	-1.527757	H_4	-2.295541	H_{13}	0.080398		
	-1.912157		-1.800136		1.126347		
	8.299820		9.630889		6.432516		
H'_5	-2.733143	H_5	-1.197467	O'	0.220150		
	-0.874136		-1.098287		-0.303493		
	9.475888		8.810353		6.374633		
H'_6	-1.634930	H_6	-2.402853	C_2	-0.627817		
	-0.172236		-0.060266		-1.396277		
	7.515780		5.622401		7.506254		
H_7	1.788901	H'_7	2.651743	C_3	-0.706335		
	2.494780		2.053585		-0.592931		
	6.506063		7.452652		6.490398		
H_8	3.038776	H'_8	2.607382	C_5	1.068117		
	1.644975		1.865526		0.789291		
	5.685527		6.632116		5.358777		
H_9	1.833390	H'_9	1.401996	C_6	1.146635		
	2.632996		2.903547		-0.014054		

3.2.2 ——— Second moment - Contribution intramoléculaire

Lors de la programmation du second moment, nous avons fait décrire au champ directeur successivement : le plan xoy, le plan xoz et le plan yoz par sauts de 10° à partir d'un axe principal, ce qui correspond aux rotations successives autour de $\vec{c}$, $\vec{b}$ et $\vec{a}$.

— Une première étape concerne la contribution intramoléculaire relative à la molécule n° 1. (Les contributions des trois autres molécules de la maille seront déduites par des considérations de symétrie).

On négligera les interactions entre les groupements CH_3 non adjacents. Ceci est justifié par la décroissance en r^{-6} des interactions.

— Le calcul de la contribution interne du groupement CH_3 se fait en admettant une rotation autour d'un axe à 90° du plan des trois protons (les distances interprotons restant constantes et égales à 1,79Å). Pour la contribution inter CH_3 de deux groupements adjacents, le calcul se fait en admettant que les positions 1, 2, 3, 1', 2', 3', par exemple, sont également probables et associées en face respectivement aux positions 4 5 6 (pour 1, 2, 3) et 4' 5' 6' (pour 1', 2', 3'), ceci pour rendre compte du léger encliquetage des deux groupements.

— L'expression du second moment doit tenir compte de la symétrie dans la maille.

D'après le groupe de symétrie de l'iododurène ($P\ 2_1 2_1 2_1$) les composantes X, Y, Z d'un vecteur de la molécule 1 sont transformées en -X, -Y, Z (molécule 2), X, -Y, -Z (molécule 3), -X, Y, -Z (molécule 4).

Ainsi, lorsque H_o de coordonnées (cos α, sin α, O) décrit le plan XOY, pour les molécules 1 et 2 le second moment est le même pour une valeur donnée de α et il en est de même pour les molécules 3 et 4, par contre, pour α fixé, le second moment de la molécule 3 est le même que celui de la molécule 1 pour π-α.

De la même façon, lorsque H_o décrit le plan YOZ le second moment pour α de la molécule 2 (et 4) est égal à celui de la molécule 1 (ou 3) pour π-α.

Si H_o décrit le plan XOZ le second moment pour α de la molécule 2 (et 3) est égal à celui de la molécule 1 (et 4) pour π-α.

Donc dans chacun des cas, la valeur de S_2 (second moment) pour α fixé est la moyenne des valeurs correspondant à α et π-α pour la molécule 1.

Les résultats de la contribution intramoléculaire calculée sont donc :

Cristal suspendu parallèlement à :		$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
H_o décrit le plan	:	yoz	xoz	xoy
Second moment (en Gauss^2) pour α =	0°	2.57	8.63	8.63
	10°	3.44	8.29	8.94
	20°	5.69	7.40	9.66
	30°	8.39	6.34	10.27
	40°	10.49	5.50	10.21
	50°	11.23	5.20	9.15
	60°	10.54	5.45	7.24
	70°	8.98	6.05	5.01
	80°	7.48	6.63	3.24
	90°	6.88	6.88	2.57

La valeur 8.63 Gauss^2 correspond au champ parallèle à l'axe $\vec{a}$, 2.27 à l'axe $\vec{b}$ et 6.88 à l'axe $\vec{c}$.

3.2.3 ——— Second moment - Contribution intermoléculaire

Une première idée de la contribution intermoléculaire peut être fournie en ne faisant intervenir que les quatre molécules de la maille. Plaçant les protons des groupements méthyles au centre de gravité du triangle des trois protons et nous limitant aux distances inférieures à 6 Å, on trouve pour chacune des orientations du champ directeur des valeurs comprises entre 0,2 et 0,7 Gauss^2.

Utilisant la formule de Andrew [3] :

$$S_2 = \frac{3}{2} I (I + 1) g^2 \mu_o^2 N^{-1} \sum_{j>k} (3 \cos^2\theta_{jk} - 1)^2 . r_{jk}^{-6}$$

I : nombre quantique de spin
g : facteur de Landé
μ_o : magnéton nucléaire
N^o : nombre de protons dans le système
r_{jk} : vecteur joignant les protons j et k
θ_{jk} : angle entre H_o et r_{jk}.

il faudrait théoriquement un nombre infini de mailles pour avoir la contribution intermoléculaire.

Si l'on considère en plus les 26 mailles adjacentes à la maille centrale, on aura un système de 1404 protons donc une valeur plus proche de la réalité. L'obtention des 1404 systèmes de coordonnées pour les protons s'obtient par simple translation de a, b ou c puisque le système est orthorhombique. Les protons des groupements CH_3 sont placés au centre de gravité du système des 3H. On limite dans le programme le second moment intermoléculaire à la contribution des protons dont les distances sont inférieures à 5 Å. Les résultats sont les suivants (en Gauss^2) :

R : rotation de R fois 10° à partir d'un des axes perpendiculaires à l'axe de suspension ; a, b, c : axes de suspension du cristal.

R	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	1.02	0.99	1.01	1.09	1.22	1.37	1.53	1.65	1.73	1.78
b	1.22	1.25	1.25	1.25	1.27	1.32	1.42	1.55	1.69	1.78
c	1.22	1.41	1.65	1.83	1.87	1.74	1.50	1.24	1.06	1.03

R	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
a	1.78	1.77	1.74	1.67	1.59	1.48	1.35	1.23	1.11	1.03
b	1.78	1.79	1.73	1.60	1.44	1.30	1.21	1.21	1.22	1.22
c	1.03	1.13	1.32	1.49	1.37	1.51	1.37	1.22	1.15	1.22

Il est possible d'éviter d'utiliser l'ensemble des protons de l'échantillon si l'on néglige les effets de surface.

$$\sum_{j>k} (3\cos^2\theta_{jk}-1)^2 . r_{jk}^{-6} = \frac{1}{2} N \sum_{k} (3\cos^2\theta_{jk}-1)^2 . r_{jk}^{-6}$$

(ces grandeurs ont la même signification que précédemment).

Partant d'un proton détecteur, on étend la somme à tous les protons situés à une distance inférieure à 5 Å. (La contribution est négligeable au-delà). Pour tenir compte de la symétrie du cristal, la

même opération est effectuée pour tous les protons situés sur les quatre molécules de la maille (52 au total) et on prend alors la moyenne des 52 opérations.

Avec les mêmes notations que précédemment, les résultats sont les suivants :

R	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	1.58	1.66	1.87	2.14	2.39	2.57	2.64	2.63	2.59	2.57
b	1.58	1.57	1.56	1.59	1.68	1.85	2.08	2.32	2.51	2.57
c	1.58	1.65	1.84	2.05	2.19	2.19	2.05	1.84	1.65	1.58

R	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
a	2.57	2.59	2.63	2.64	2.57	2.39	2.14	1.87	1.66	1.58
b	2.57	2.51	2.32	2.08	1.85	1.68	1.59	1.56	1.57	1.58
c	1.58	1.65	1.84	2.05	2.19	2.19	2.05	1.84	1.65	1.58

Sur les figures 9, 10 et 11 sont représentées les trois courbes de variation du second moment (pour les trois axes principaux de rotation) en fonction de l'angle de H_o avec l'un des axes principaux perpendiculaire à l'axe de suspension).

3.2.4 ——— Discussion

De l'examen simultané des valeurs expérimentales et calculées, il est possible de faire les remarques suivantes :

Comme les contributions intramoléculaires au second moment, les contributions intermoléculaires donnent des valeurs symétriques lorsque le champ présente des positions symétriques par rapport aux axes. Dans le cas particulier où le champ balaie le plan $\vec{a}$, $\vec{b}$, il y a de plus symétrie par rapport aux bissectrices de l'angle $\vec{a}$, $\vec{b}$.

Si l'on considère, par exemple, le cristal suspendu parallèlement à l'axe a (H dans le plan b,c), la condition de symétrie par rapport aux axes exige qu'un vecteur internucléaire de composantes :

$$\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix} \text{ soit associé à un vecteur de composantes : } \begin{matrix} \pm X \\ -Y \\ +Z \end{matrix} \text{ ou } \begin{matrix} \pm X \\ +Y \\ -Z \end{matrix}$$

Un vecteur internucléaire peut toujours s'écrire :

$$x' + ka - x \qquad y' + \ell b - y \qquad z' + mc - z$$

k, ℓ, m étant entiers

Le premier vecteur transformé sera :

$$x' + ka - x \qquad -y' - \ell b + y \qquad z' + mc - z$$

que l'on peut toujours écrire

$$x' + ka - x \qquad -y' - \frac{b}{2} - \ell b + y + \frac{b}{2} \qquad z' - \frac{c}{2} + mc - z + \frac{c}{2}$$

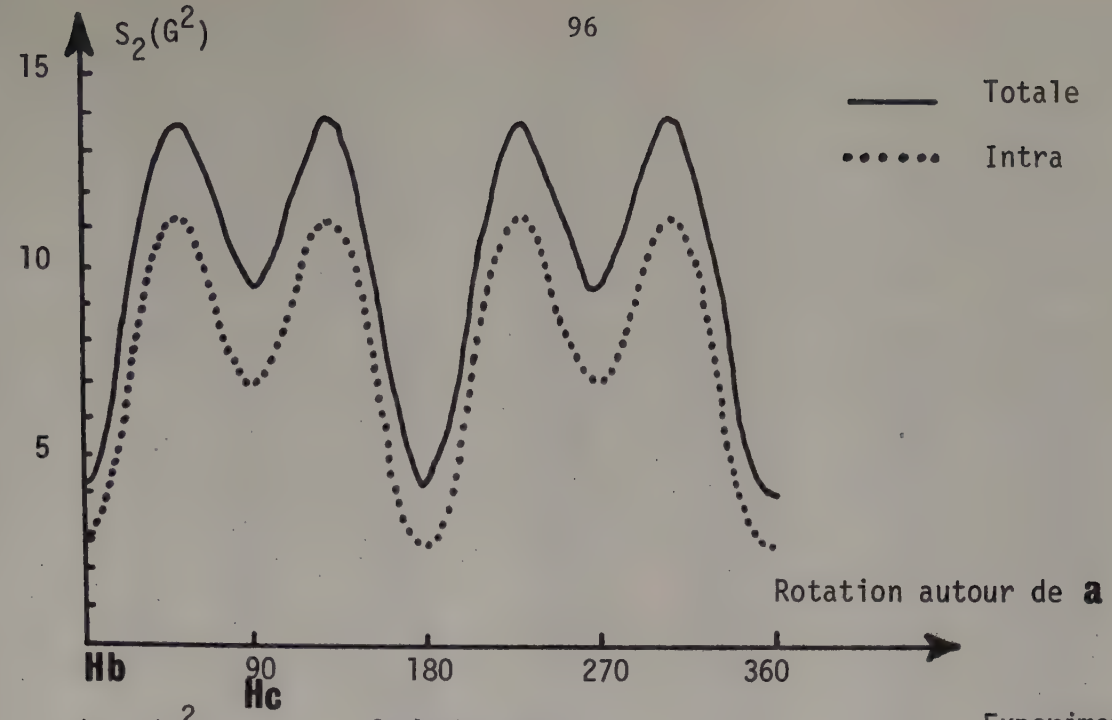
La condition de symétrie par rapport aux axes (que l'on étend de la même façon au cristal suspendu parallèlement à b et c) est bien imposée par les propriétés de symétrie du cristal. Par contre, lorsque le champ H décrit le plan a, b, la symétrie des contributions au second moment, par rapport aux bissectrices des axes, exigerait qu'un vecteur internucléaire $\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix}$ se transforme en $\begin{matrix} \pm Y \\ \pm X \\ \pm Z \end{matrix}$. Aucune transformation de symétrie ne le permettant, il s'agit d'une coïncidence pour l'iododurène, les vecteurs interprotons de distance < 5 Å étant relativement symétriques par rapport aux bissectrices de $\vec{a}$ et $\vec{b}$.

Dans l'ensemble, l'accord est généralement bon entre les valeurs calculées selon nos hypothèses et les résultats de l'expérience :

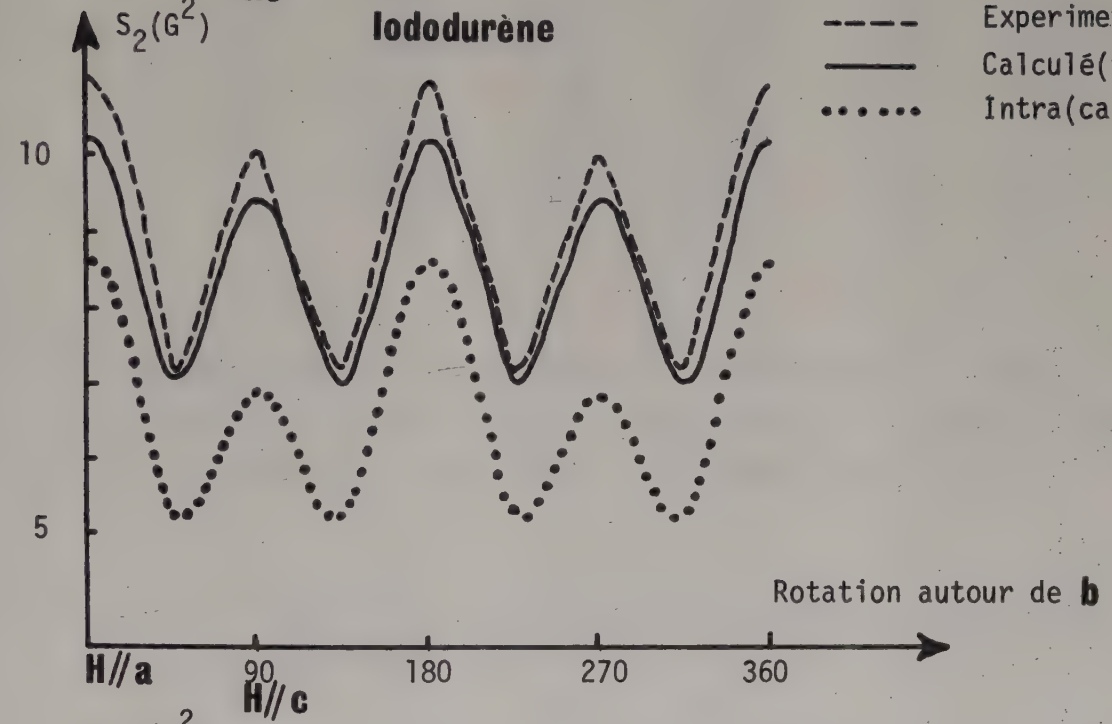
Pour $\vec{H}$ parallèle à l'axe $\vec{a}$	(11 exp.	10,22 cal.)
Pour $\vec{H}$ parallèle à l'axe $\vec{b}$	(5 exp.	4,15 cal.)
Pour $\vec{H}$ parallèle à l'axe $\vec{c}$	(10 exp.	9,45 cal.)

L'accord est meilleur lorsqu'on ne limite pas les contributions intermoléculaires à des distances < 5 Å (les contributions intermoléculaires sont augmentées de 0,3 à 0,7 Gauss^2). Lorsque H décrit le plan $\vec{a}$ $\vec{b}$ par exemple :

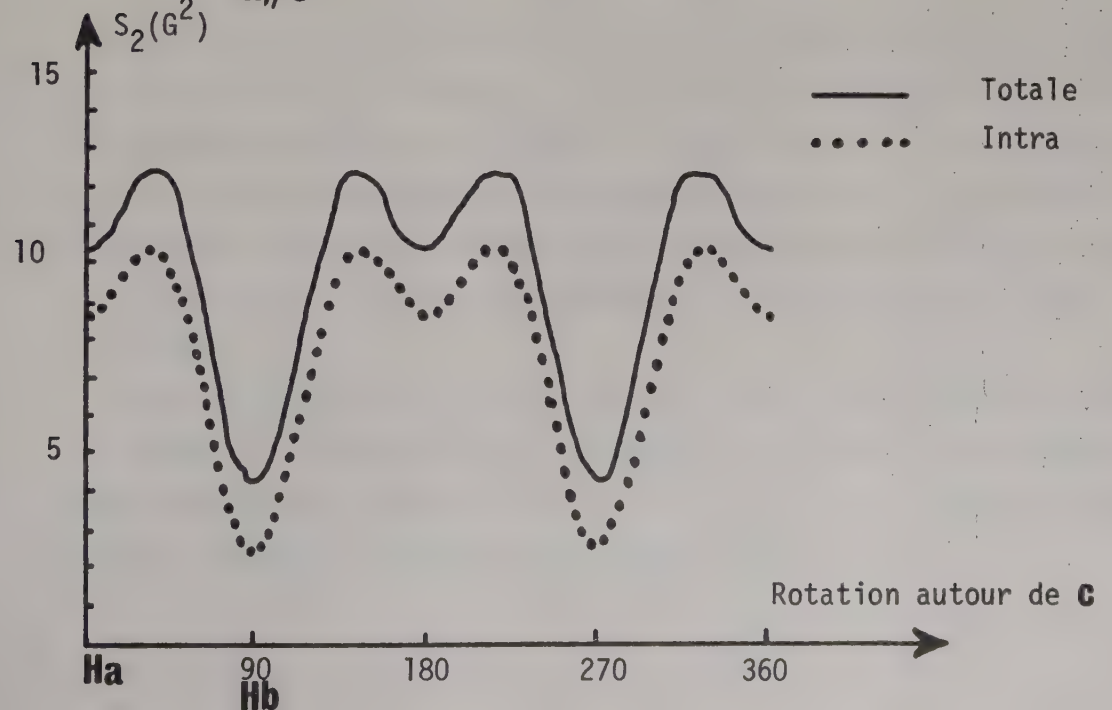
9


$S_2(G^2)$
15
10
5
Totale
Intra
Rotation autour de a
Hb
90
180
270
360
Hc

10


$S_2(G^2)$
Iododurène
Experimental
Calculé(total)
Intra(calculé)
10
5
Rotation autour de b
H//a
90
180
270
360
H//c

11


$S_2(G^2)$
15
10
5
Totale
Intra
Rotation autour de c
Ha
90
180
270
360
Hb

Limite		5 Å	6 Å	7 Å	8 Å	9 Å
H//$\vec{a}$:	0°	1,581	1,911	2,054	2,097	2,152
	10	1,655	1,954	2,100	2,145	2,197
	20°	1,839	2,063	2,220	2,267	2,313
	30°	2,049	2,192	2,360	2,410	2,447
	40°	2,186	2,284	2,459	2,511	2,540
	50°	2,186	2,302	2,478	2,529	2,554
	60°	2,049	2,245	2,415	2,461	2,487
	70°	1,839	2,146	2,304	2,346	2,375
	80°	1,655	2,055	2,204	2,241	2,273
H//$\vec{b}$	90°	1,581	2,019	2,164	2,199	2,233
	100°	1,655	2,055	2,204	2,241	2,273
	110°	1,840	2,146	2,304	2,346	2,375
	120°	2,049	2,245	2,415	2,461	2,487
	130°	2,186	2,302	2,478	2,529	2,554
	140°	2,186	2,284	2,459	2,511	2,540
	150°	2,049	2,192	2,360	2,410	2,447
	160°	1,839	2,063	2,220	2,267	2,313
	170°	1,654	1,954	2,100	2,145	2,197
	180°	1,581	1,911	2,054	2,097	2,152

Le désaccord concerne seulement les orientations de $\vec{H}$ dans le plan $\vec{b}$, $\vec{c}$, à 50° de $\vec{b}$ (18 Gauss^2 exp. - 13,8 Gauss^2 cal.) et dans le plan $\vec{a}$, $\vec{b}$, à 50° de $\vec{a}$ (16,5 Gauss^2 exp. - 12,5 Gauss^2 cal.).

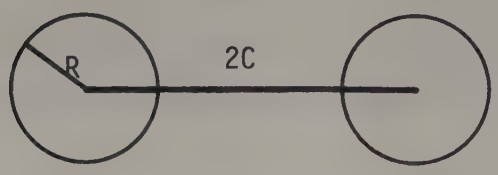
3.2.5 ——— Remarque : Contribution au second moment des groupements CH_3

Dans le calcul de la contribution intramoléculaire au second moment de la molécule d'iododurène, nous n'avons tenu compte que de deux contributions inter CH_3 par molécule. Divers calculs effectués sur des groupements CH_3 montrent que les approximations faites (6 positions privilégiées dans la contribution intramoléculaire et mise au centre de 3H dans la contribution intermoléculaire au second moment) sont justifiées.

Pour le calcul de S_2 (second moment) dans un monocristal soumis à un champ H, il est nécessaire de calculer une somme ou une moyenne d'expressions de la forme $(3\cos^2\theta-1)\, r^{-3}$ où θ est l'angle du champ H avec le vecteur r joignant deux protons j et k.

Les calculs devant être programmés, la vérification des méthodes employées est faite sur le cas de la recherche de la valeur moyenne de r^{-6} ou r^{-3} lorsque j et k sont situés sur deux sphères (figure 12)

12



D'après Andrew |12|

$$\langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{8CR^2} \text{Log} \left(\frac{C^2}{C^2 - R^2}\right)$$

avec les valeurs particulières R = 1,03 Å ; 2C = 5 Å. (1,03 Å distance C-H dans CH_3).

$$\langle r^{-3} \rangle = 0{,}87.10^{-2}\ \text{Å}^{-3}$$

D'après Mac Dowell |6| :

$$\langle r^{-6} \rangle = \frac{1}{(2C)^6} \left| \left(1 - \frac{R^2}{4C^2}\right)^2 + \frac{5}{3}\left(\frac{R}{2C}\right)^4 \right| \left| 1 - \frac{R^2}{C^2} \right|^{-3}$$

avec les mêmes valeurs numériques :

$$\langle r^{-6} \rangle = 0{,}9.10^{-4}\ \text{Å}^{-6}$$

Une programmation utilisant un sous programme donnant à chaque appel un nombre au hasard entre 0 et 1 conduit aux valeurs suivantes :

$$\langle r^{-3} \rangle = 0{,}8_1.10^{-2}\ \text{Å}^{-3}$$

$$\langle r^{-6} \rangle = 0{,}9\ .10^{-4}\ \text{Å}^{-6}$$

Un découpage de la sphère en secteurs de 10° pour les méridiens et parallèles conduit à :

$$\langle r^{-3} \rangle = 0{,}8_3 . 10^{-2} \text{ Å}^{-3}$$

La programmation donnant des résultats concordants, nous l'avons employée pour la contribution entre deux groupements CH_3 adjacents sur le cycle benzénique de l'iododurène (figure 13).

— Pour deux groupements CH_3 avec position indifférente des protons sur le cercle décrit par les protons, ce cas correspondant à l'interpénétration

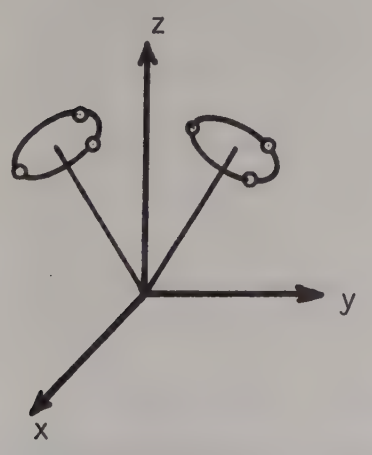
$$\langle r^{-6} \rangle = 40.10^{-4} \text{ Å}^{-6} \quad (2{,}5 \text{ Gauss}^2)^*$$

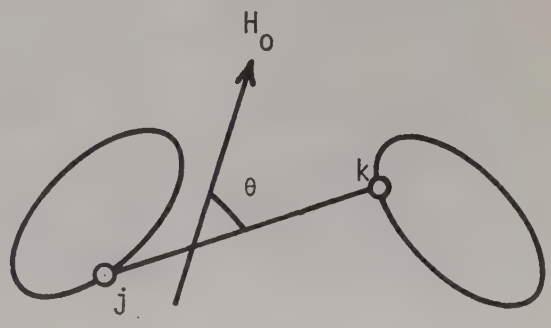
$$\langle r^{-3} \rangle = 16.10^{-4} \text{ Å}^{-6} \quad (1 \text{ Gauss}^2)^*$$

Nota : $\langle r^{-6} \rangle$ entre les centres $= 8.10^{-4} \text{ Å}^{-6}$ $(0{,}5 \text{ Gauss}^2)^*$

— Pour des positions des protons à 60° les unes des autres sur le cercle des protons telles que l'un des protons soit dans le plan des deux axes de rotation des CH_3 pour chacun des groupements (avec oscillation de 10° autour de ces positions)(Figure 13).

13 | 14





* Contribution du groupement CH_3 dans le cas d'une molécule à 13 protons, comme l'iododurène.

$$\langle r^{-6} \rangle = 26.10^{-4}\ \text{Å}^{-6} \quad (1,6\ \text{Gauss}^2)$$

$$\langle r^{-3} \rangle = 0,3.10^{-1}\ \text{Å}^{-3}$$

$$\langle r^{-3} \rangle^2 = 14.10^{-4} \quad (0,8_7^{*}\ \text{Gauss}^2)$$

Avec un vecteur $\vec{H}_o$ de composantes 1,1,1 dans le système d'axes de la figure 13 on obtient (voir figure 14) :

- Avec toutes les positions des protons sur le cercle :

$$\langle r^{-6}.(3\cos^2\theta-1) \rangle^2 = 9.10^{-4}\ \text{Å}^{-6}\ (0,55^{*}\ \text{Gauss}^2)$$

- Avec oscillation de ± 10° autour des trois mêmes positions que précédemment :

$$\langle r^{-3}.(3\cos^2\theta-1) \rangle^2 = 4,8.10^{-4}\ \text{Å}^{-6}\ (0,3^{*}\ \text{G}^2)$$

Dans le calcul que nous avons effectué pour l'iododurène, le détail concernant les deux groupements CH_3 des protons 1, 2, 3 et 4, 5, 6, conduit à des valeurs de contribution inter CH_3 de 0,48 Gauss^2 en sommant sur le carré de la moyenne des termes $(3\cos^2\theta-1)\ r^{-3}$ (avec H de composantes 1,0,0 dans le système d'axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) et à 1,7 Gauss^2 en sommant par la moyenne des carrés (la contribution interne d'un seul groupement CH_3 étant dans ce cas de 1,5 Gauss^2).

Bien que les orientations de H dans le calcul programmé et le calcul à partir des coordonnées réelles des protons ne soient pas les mêmes, il y a concordance des ordres de grandeur des contributions. Pour une interpénétration faible des trajectoires, les positions des protons ne sont pas déterminantes.

D'autre part, le calcul de S_2 intermoléculaire avec les 3H au centre du triangle des trois protons est justifié par le détail des résultats trouvés.

3.3 ——— DURENE

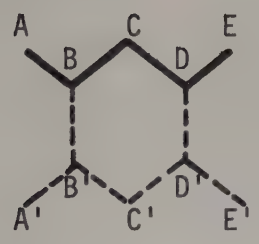
3.3.1 ——— Etude expérimentale

Le durène cristallise dans le système monoclinique [29][30][31][32]. Son groupe spatial est $P\,2_1/a$. Les valeurs des paramètres sont :

$a = 11{,}57\ \text{Å}$ $b = 5{,}77\ \text{Å}$ $c = 7{,}03\ \text{Å}$ $\beta = 113{,}3°$

Les seules valeurs de la littérature sont les coordonnées des atomes de carbone :

15



	x	y	z
A	0.188	0.314	0.267
B	0.093	0.157	0.127
C	0.037	0.005	0.212
D	-0.055	0.162	0.090
E	-0.108	0.325	0.194

Un monocristal de taille suffisante (1 cm × 1 cm × 2 cm) a été obtenu par la méthode du four Bridgman avec régulation de température, (le produit ayant préalablement été purifié par fusion de zone).

Nous avons utilisé, pour les spectres de résonance protonique, un cristal de forme cylindrique allongée selon l'axe $\vec{b}$ et suspendu dans le champ selon cet axe. (Le champ Zeeman sera donc perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$). L'orientation du cristal a été vérifiée aux rayons X par la méthode du cliché de Bragg.

La variation du second moment de la courbe d'absorption R.M.N. en fonction de l'orientation du champ Zeeman autour de l'axe $\vec{b}$ est représentée sur la figure 18.

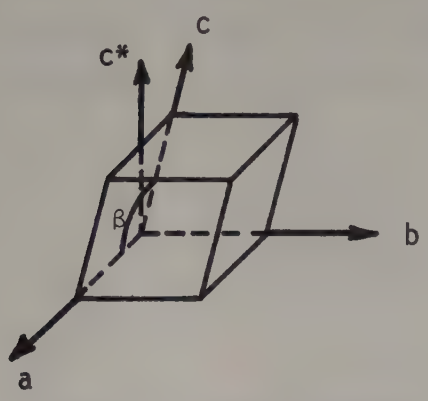
Les données cristallographiques nous fournissent une base de départ pour le calcul du second moment correspondant à chaque orientation.

Pour le calcul du second moment, il sera nécessaire de connaître la position des protons des deux molécules de la maille (en effet deux

des transformations du groupe P $2_1/a$ redonnent la même molécule puisque celle-ci a son origine à l'un des sommets de la maille).

La base du système cristallin étant à axes obliques, nous l'avons ramenée à un système orthogonal, déterminé par les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}^*$ (figure 16).

16



Les coordonnées d'un point x, y, z sont les transformées des coordonnées dans les axes obliques x_o, y_o, z_o

$$x = x_o - z_o \cos(\pi-\beta)$$

$$y = y_o$$

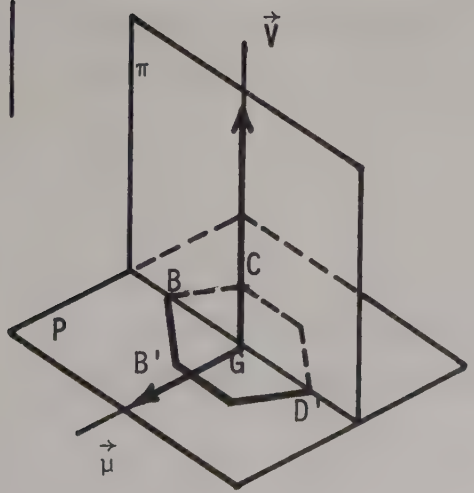
$$z = z_o \cos(\beta - \pi/2)$$

Comme dans le cas de l'iododurène, les positions des protons sont d'abord déterminées dans des axes liés à une molécule régulière (voir figure 8). (Le 14ème proton étant le symétrique du n° 13 par rapport au centre). Ils sont ensuite transformés dans les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}^*$ après construction du cycle régulier le plus voisin du cycle expérimental.

La connaissance des coordonnées des atomes de carbone A, B, C, D, E, et par le calcul, celle de leurs symétriques (figure 15) A', B', C', D', E', permet de programmer, par une méthode de moindres carrés, la recherche de l'équation du plan moyen de la molécule :

$$0.749498.x - 0.657340.y + 0.078465.z = 0$$

17



La connaissance des coordonnées de B et D' sur le cycle régulier le plus voisin du cycle réel peut se faire en écrivant que ces points sont situés sur le plan (P) parallèle au plan moyen passant par le centre de gravité de la molécule, sur le plan π perpendiculaire au plan P et contenant B et D' expérimentaux et sur la sphère de centre G et de rayon 1,39 Å.

Il est alors possible de calculer les composantes des trois vecteurs perpendiculaires :

$$\vec{V} \qquad \frac{\overrightarrow{BD'}}{|BD'|} \qquad \vec{\mu}$$

$\vec{\mu}$: vecteur normal au plan π dans le nouveau système d'axes et dans le système simple lié à la molécule (figure 8) et donc d'en déduire la matrice de transformation Q des axes liés dans les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}^*$

$$Q = \begin{matrix} 0.65117 & 0.11934 & 0.74950 \\ 0.75340 & 0.01757 & -0.65734 \\ 0.09163 & -0.99272 & 0.07846 \end{matrix}$$

3.3.2 ——— Second Moment - Contribution intramoléculaire

Les transformations ponctuelles du groupe P $2_1/a$ (C_{2h}^5) dans les axes obliques :

x	y	z
-x	-y	-z
$-x + \frac{a}{2}$	$\frac{b}{2} + y$	-z
$\frac{a}{2} + x$	$\frac{b}{2} - y$	z

sont encore valables dans les axes perpendiculaires. Comme d'autre part les transformations 2 à 2 redonnent des points de la même molécule, il suffit d'en conserver 2 qui n'affectent pas la même molécule :

x	y	z
$\frac{a}{2} - x$	$\frac{b}{2} + y$	-z

Un vecteur de composantes : $\begin{matrix} x'-x \\ y'-y \\ z'-z \end{matrix}$ dans la première molécule, donne, dans la seconde, les composantes

$$\frac{a}{2} - x' - \frac{a}{2} + x = x-x'$$

$$\frac{b}{2} + y' - \frac{b}{2} - y = y'-y$$

$$- z' + z \quad = z-z'$$

Lorsque le cristal est suspendu parallèlement à l'axe $\vec{b}$ (le champ Zeeman étant situé dans le plan $\vec{a}$, $\vec{c}^*$), les contributions au second moment de ces deux vecteurs sont identiques (même cosinus$^2\theta$).

D'autre part (figure 8), tous les vecteurs interprotons étant 2 à 2 de même longueur et parallèles, il suffira de compter deux fois les contributions intra et inter des groupements CH_3 : 1, 2, 3 et 4, 5, 6 et deux fois les contributions entre le proton isolé 13 et les groupements CH_3 7, 8, 9 et 4, 5, 6.

Les tableaux suivants donnent les valeurs de la contribution intramoléculaire au second moment dans le cas où les groupements CH_3 sont encliquetés dans leur rotation et dans le cas où ils ne le sont pas (c'est-à-dire où les protons peuvent se rapprocher davantage).

Contribution - Durène - S_2 (Gauss^2) Intramoléculaire		CH_3 encliquetés	CH_3 non encliquetés
Orientation de H_o dans le plan $\vec{a}$, $\vec{c}^*$	α = 0°	1.146	1.887
α = 0° H_o parallèle à $\vec{a}$	10	1.026	1.819
α = 90° H_o parallèle à $\vec{c}^*$	20	1.564	2.141
	30	2.590	2.825
	40	3.783	3.793
	50	4.801	4.925
	60	5.410	6.073
	70	5.572	7.085
	80	5.426	7.829
	90	5.201	8.216
	100	5.089	8.208
	110	5.143	7.817
	120	5.254	7.104
	130	5.212	6.160
	140	4.820	5.093
	150	4.019	4.023
	160	2.938	3.063
	170	1.866	2.321
	180	1.146	1.887

3.3.3 ——— Contribution intermoléculaire

Pour le calcul de la contribution intermoléculaire, les trois protons des groupements CH_3 sont remplacés par trois protons situés en leur centre de gravité.

Les coordonnées $\begin{matrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{matrix}$ des protons de la première molécule de la maille étant connues, celles de la deuxième sont déterminées ainsi que celles des molécules des 26 mailles adjacentes par les translations :

$$x = x_i + k.a - m.c.\cos(\pi-\beta)$$

$$y = y_i + \ell.b$$

$$z = z_i + m.c.\cos(\beta - \pi/2)$$

k, ℓ, m : entiers égaux à -1,0 ou +1.

Dans le plan $\vec{a}$, $\vec{c}$ les deux molécules de la maille centrale étant déduites par translation, la contribution intermoléculaire peut se calculer en ne prenant que 14 protons détecteurs (ceux de la première molécule) associés à ceux de la deuxième molécule et ceux des molécules des 26 mailles adjacentes.

- Durène - Contribution intermoléculaire (en Gauss^2)

α = 0°	(H_o parallèle à $\vec{a}$)	2.665
10		2.828
20		3.365
30		4.106
40		4.774
50		5.105
60		4.963
70		4.405
80		3.654
90	(H_o parallèle à $\vec{c}$*)	2.998
100		2.665
110		2.725
120		3.067
130		3.462
140		3.677
150		3.592
160		3.256
170		2.865
180		2.665

Les modes normaux de libration de la molécule étant d'amplitude notable [37], nous avons profité de la relative simplicité de la molécule de durène et du petit nombre de molécules dans la maille pour programmer un calcul de second moment total (contribution intra et intermoléculaire) lorsque la molécule est écartée de sa position d'équilibre d'un angle ± 10° autour de son axe C_1, C_4. Ce calcul nécessite la connaissance de la matrice de transformation des coordonnées de vecteurs $Q.R.Q^{-1}$ permettant de passer des axes liés à la molécule (figure 8) aux axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}^*$ (changement d'axes et rotation).

Q est la matrice de la page 103.

R est la matrice de rotation et β est l'angle d'écartement.

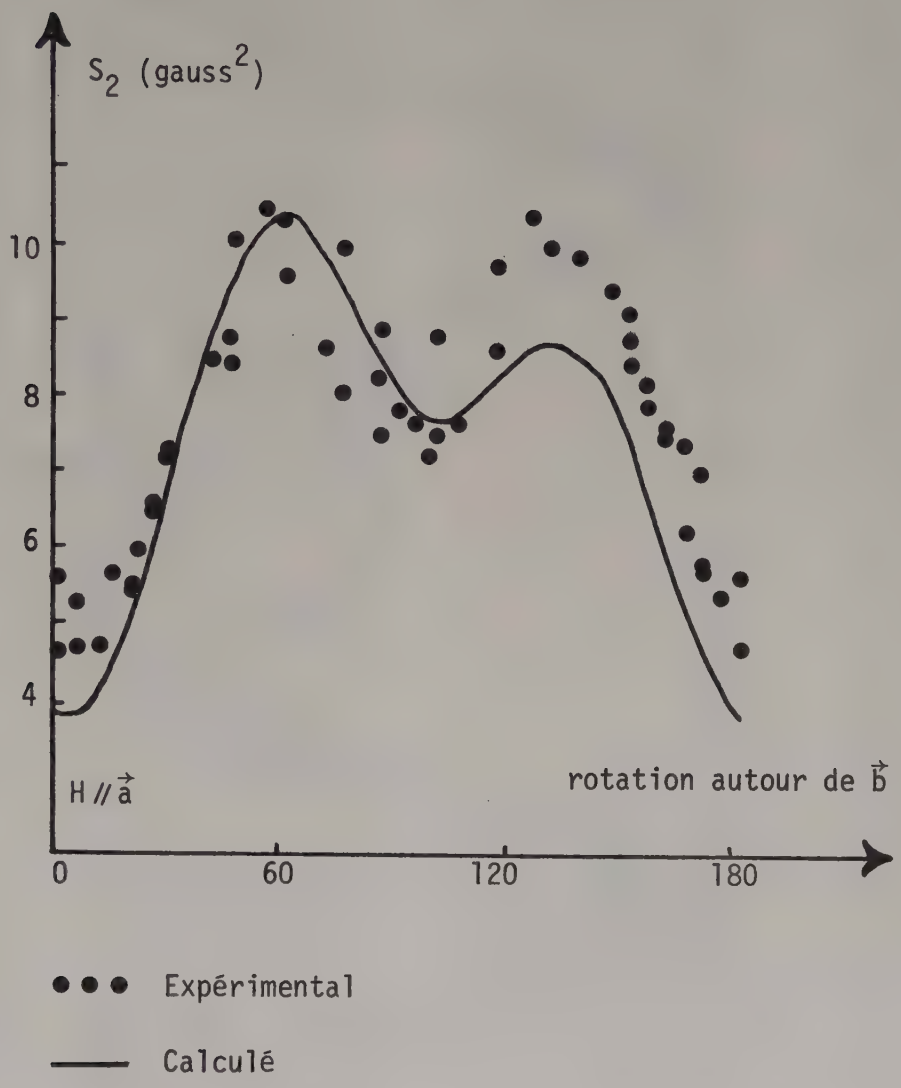
Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

- Durène - Second moment total (Gauss^2)

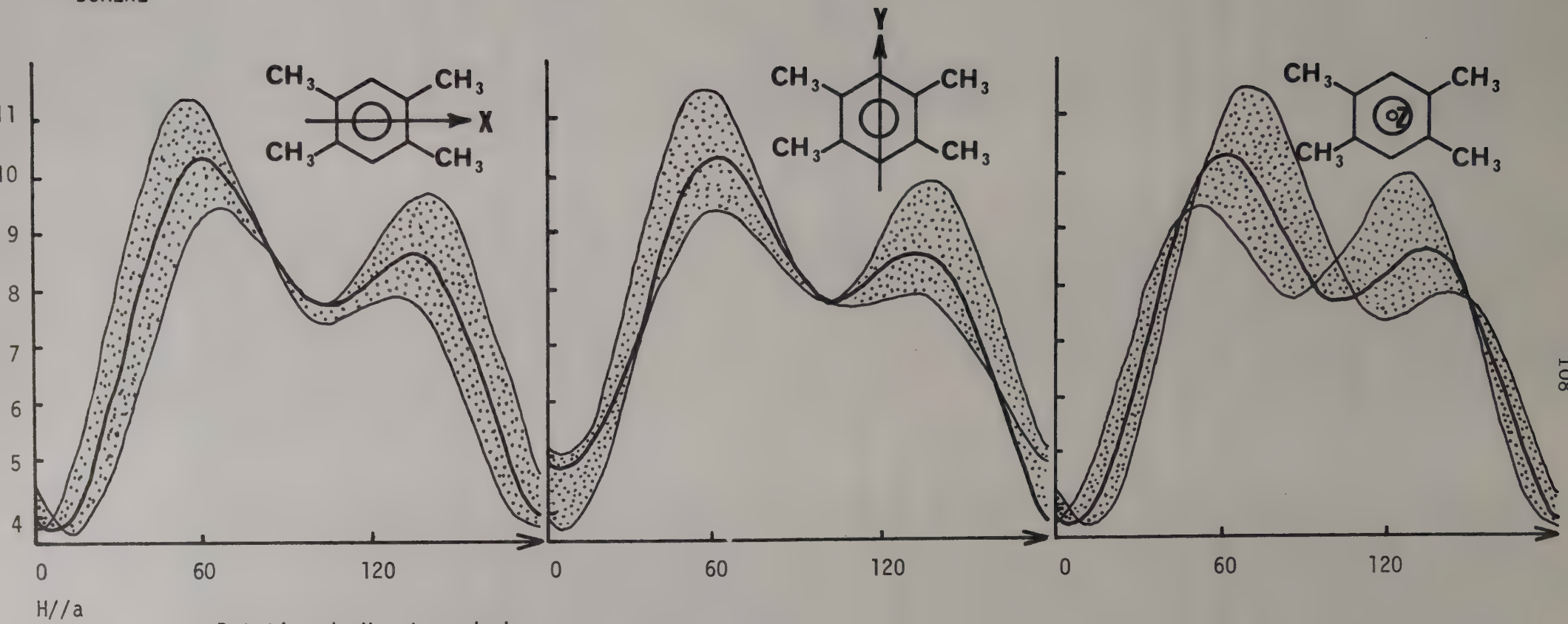
		Rotation autour de OX			autour de OY		autour de OZ	
	β→	-10°	0°	+10°	-10°	+10°	-10°	+10°
	α↓							
$H_o//\vec{a}$	0	4.491	3.812	3.747	5.162	4.852	3.723	4.305
	10	3.725	3.856	4.595	5.159	4.929	4.449	3.707
	20	4.030	4.930	6.338	6.289	5.651	5.959	4.144
	30	5.277	6.697	8.456	8.164	6.815	7.663	5.627
	40	6.979	8.559	10.275	10.085	8.057	8.947	7.752
	50	8.510	9.907	11.250	11.349	8.997	9.440	9.851
	60	9.375	10.375	11.181	11.550	9.391	9.160	11.268
	70	9.416	9.978	10.275	10.752	9.225	8.476	11.624
	80	8.855	9.081	9.028	9.435	8.702	7.904	10.963
$H_o//\vec{c}^*$	90	8.162	8.200	7.986	8.262	8.125	7.847	9.703
	100	7.810	7.756	7.493	7.760	7.756	8.383	8.429
	110	8.036	7.870	7.547	8.077	7.690	9.230	7.621
	120	8.721	8.323	7.829	8.923	7.822	9.876	7.440
	130	9.445	8.675	7.889	9.724	7.910	9.835	7.682
	140	9.702	8.499	7.392	9.911	7.713	8.896	7.906
	150	9.149	7.613	6.316	9.209	7.125	7.250	7.683
	160	7.798	6.195	4.990	7.790	6.252	5.430	6.832
	170	6.041	4.733	3.960	6.210	5.378	4.090	5.541
	180	4.491	3.812	3.747	5.163	4.852	3.723	4.305

Les figures 18 et 19 traduisent l'évolution du second moment calculé lorsque H_o balaie successivement les positions du plan $\vec{a}\,\vec{c}^*$.

18



DURENE



——— Molécule en position 0°

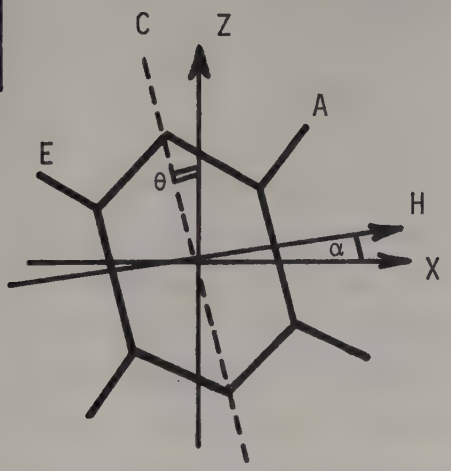
——— Molécule ayant tourné de ± 10° autour de l'axe indiqué (0X, 0Y, 0Z).

3.3.4 ——— Discussion

L'imprécision sur la détermination des points expérimentaux ne permet pas de savoir si la courbe expérimentale décrivant la variation des seconds moments présente une allure symétrique par rapport aux axes $\vec{a}$ et $\vec{c}^*$. La condition pour qu'il en soit ainsi serait que les vecteurs interprotons groupés 2 par 2 aient la même longueur et des projections dans le plan $(\vec{a},\vec{c}^*)$ symétriques par rapport aux axes $\vec{a}$ ou $\vec{c}^*$(ceci lorsque le champ H décrit le plan $(\vec{a},\vec{c}^*)$).

Vecteur interproton		associé à
X		±X
Y		±Y
Z		Z

20



En cas de symétrie, cette propriété devrait se retrouver aussi bien sur les vecteurs proton-proton intra qu'inter-moléculaires.

Sur la molécule elle-même, l'écart à la symétrie est caractérisé par l'angle θ voisin de 7°.

A ce léger écart près, les vecteurs interprotons qui présentent toujours la symétrie par rapport au centre de la molécule, ne sont cependant pas symétriques par rapport aux axes OX et OZ du plan $(\vec{a},\vec{c}^*)$.

Pour la contribution intermoléculaire au second moment, les coordonnées des protons, déduites de celles (X,Y,Z) des molécules de la maille origine s'écrivent :

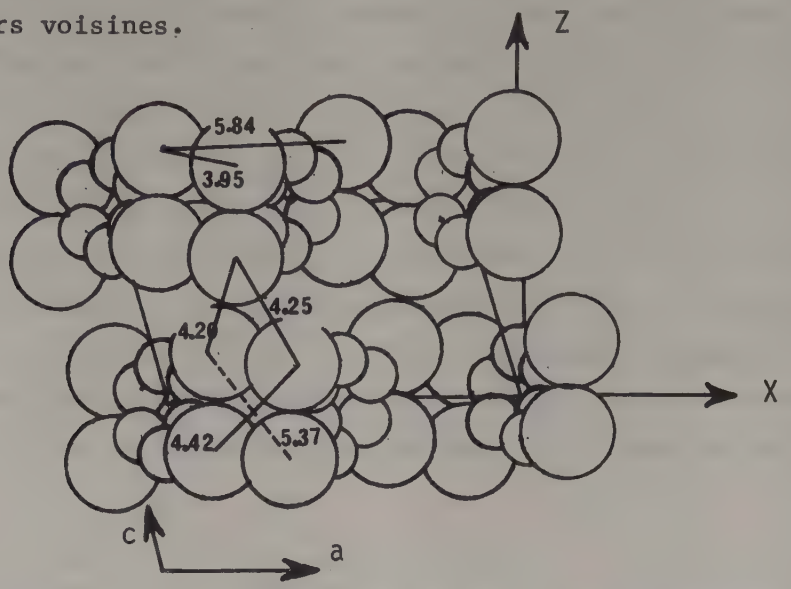
$$X + ka - mc\cos(\pi-\beta) \qquad Y + \ell b \qquad Z + mc\cos(\beta-\pi/2)$$

k, ℓ, m : entiers

Il n'y a pas de symétrie particulière puisque la transformation ponctuelle impose aux X et Z d'être de même signe alors que la condition de symétrie impose le contraire.

La projection de la structure du durène dans le plan $\vec{a},\vec{c}^*$ (voir figure 21) montre également que les vecteurs interprotons, dont les projections sont voisines de la symétrie cherchée, n'ont pas toujours des longueurs voisines.

21



Sur la courbe 18 les valeurs minimales du second moment se situent lorsque le champ H est orienté à 7° ou 100° de l'axe OX et les maximums au voisinage de 60° ou 130°. Sur la figure 22 est représentée la variation calculée de la contribution intramoléculaire au second moment. Sur cette figure est également représentée la part des groupements CH_3 seuls et de l'interaction inter CH_3. C'est l'interaction des groupements CH_3 entre-eux qui permet de retrouver les orientations préférentielles 7° et 97° (champ perpendiculaire et parallèle au grand axe de la molécule en projection) déterminant les minima de la courbe des valeurs expérimentales. L'interaction entre les groupements CH_3 allant exactement en sens contraire, il est nécessaire de proposer des hypothèses de mouvement conformes à une variation plus faible que celle des CH_3 isolés. Sur la figure 22, la courbe supérieure correspond à un mouvement des CH_3 à 6 puits avec encliquetage, tandis que la courbe plus fine correspond à un mouvement à 3 puits, les 2H du plan moléculaire étant toujours en opposition (arrangement proposé par Prince, Schroeder et Rush [34] à partir de résultats obtenus par diffusion neutronique).

Ces deux hypothèses ne s'excluent pas mutuellement. Par contre, figure 19 b, une égale possibilité pour les H des CH_3 d'occuper les 6 sites est fortement exclue par la variation expérimentale.

La courbe calculée n'ajuste pas exactement la courbe expérimentale car d'autres possibilités de mouvement existent en dehors du mouvement des groupements CH_3. Meinnel et Sanquer [35], étudiant dans le domaine I.R.Lointain le spectre Raman du durène ont attribué aux librations moléculaires autour des axes moléculaires OX, OY et OZ les fréquences Raman 72 cm^{-1}, 103 cm^{-1} et 32 cm^{-1}. Les fréquences des librations autour de OX et OY ne sont pas dans l'ordre des moments d'inertie ($I_{OX} = 371.10^{-47}$ $kg.m^2$, $I_{OY} = 773.10^{-47}$ $kg.m^2$) par suite d'une constante de rappel plus forte pour la libration OY (516 au lieu de 135.10^{-20} $J.rad^{-2}$). La fréquence de libration autour de l'axe OZ perpendiculaire au plan de la molécule (55 cm^{-1} calculé) correspond également à un mouvement d'amplitude forte comme le montrent les résultats comparables de Prince et Al. sur la détermination des amplitudes angulaires de libration.

Carré moyen de l'amplitude (rad^2) :		
	OX	0.0115
	OY	0.0034
	OZ	0.0085

Le programme mis au point pour calculer la valeur totale du second moment pour des molécules écartées de leur position d'équilibre de ± 10° par rapport aux trois axes moléculaires fournit des résultats consignés sur les figures 19.

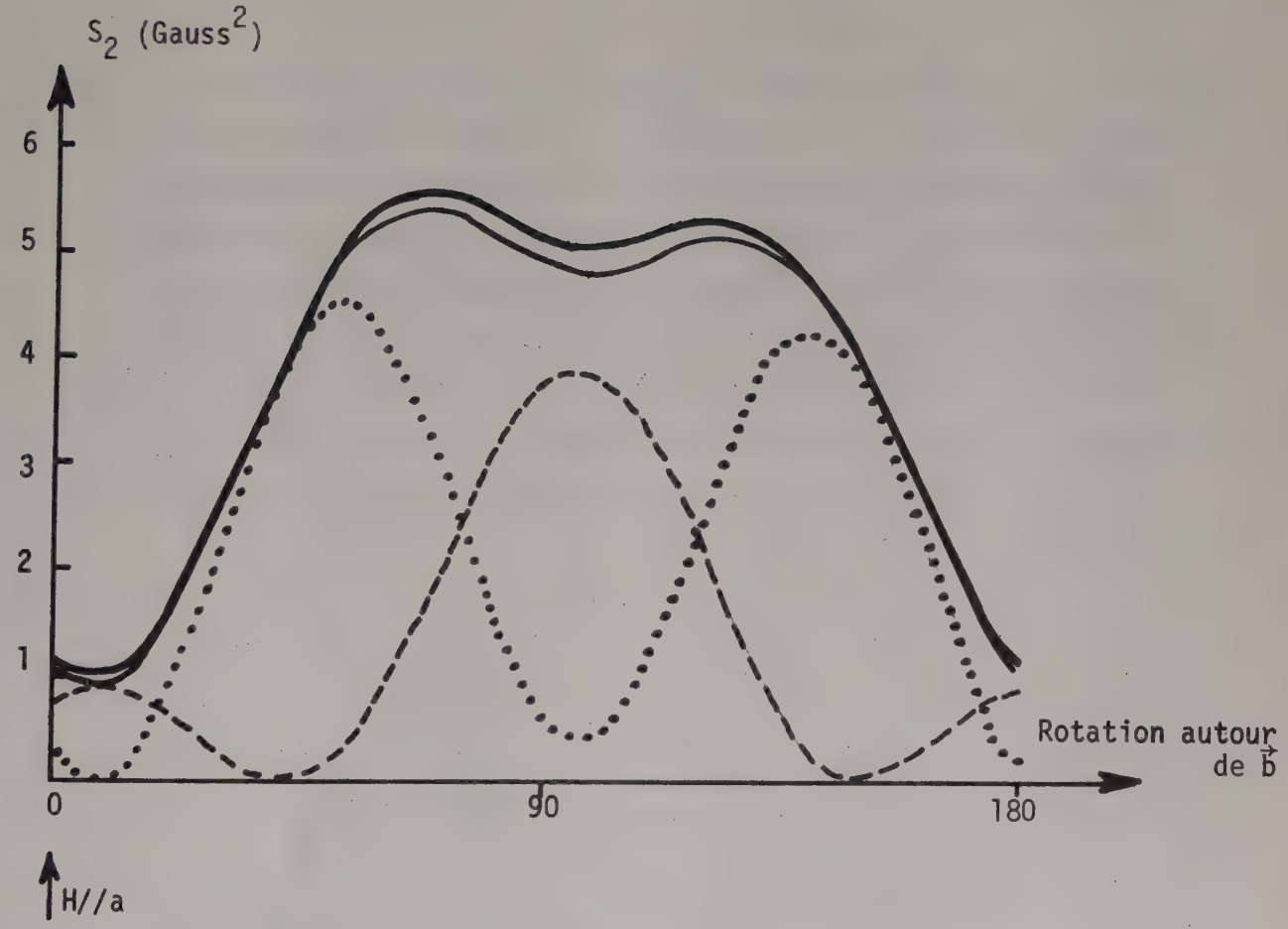
L'état de mouvement se traduit par un aspect moyen sur les déterminations du second moment. Notons cependant que si effectivement le cas des écartements en opposition de phase existe aussi, il est difficile d'attribuer à la variation du second moment une valeur plus particulière de l'écart ainsi délimité en l'absence d'indicateurs sur le temps que peut passer une molécule dans les positions angulaires les plus écartées.

Bien que le mouvement soit une résultante de ces modes normaux, lorsque l'un des mouvements est prépondérant, les autres sont atténués et il est logique de les considérer simultanément.

En conclusion, la nécessité de considérer des cycles réguliers introduira inévitablement dans la vérification des hypothèses de mouvement

des écarts par rapport aux résultats expérimentaux mais il ressort de l'ensemble de ces derniers que pour les groupements méthyles, s'il est difficile de choisir avec certitude entre certaines des hypothèses, le mouvement s'effectue cependant avec encliquetage des groupements adjacents. Il est de même nécessaire de tenir compte du phénomène de libration de l'ensemble de la molécule lorsque celui-ci est d'amplitude notable.

22



DURENE - Contribution intramoléculaire totale

CH_3 encliquetés

Part des CH_3 isolés

Arrang. des CH_3 selon Rush

Contribution inter CH_3

La détermination des coordonnées des protons de la molécule s'effectue comme pour le durène par la recherche de la transformation, qui fait passer des axes liés à la molécule aux axes rectangulaires $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}^*$. Nous avons admis dans un premier temps une seule orientation pour la molécule correspondant à l'orientation prépondérante |[26]| à 72 %.

Un point de coordonnées X, Y, Z dans les axes liés (figure 8) fournira dans les axes rectangulaires a, b, c* les coordonnées x, y, z telles que :

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.2588 & -0.9206 & -0.2924 \\ -0.7614 & 0.0082 & 0.6482 \\ -0.5943 & 0.3904 & -0.7031 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0.812 \\ 0.470 \\ 2.745 \end{bmatrix}$$

3.4.2 ——— Contribution intramoléculaire au second moment

Une première évaluation de la valeur du second moment pour une molécule lorsque le champ $\vec{H}_o$ se déplace dans un plan perpendiculaire à b est effectuée de la même façon qu'avec l'iododurène. Les résultats sont les suivants :

- Second moment intramoléculaire dans la position d'équilibre

α	0°	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$S_2(G^2)$	8.8	8.6	8.0	6.7	5.0	3.4	2.3	2.1	2.9	4.3

α	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
$S_2(G^2)$	4.3	6.0	7.4	8.3	8.6	8.5	8.3	8.3	8.6	8.8

Ces valeurs de la contribution intramoléculaire pour une molécule ne tiennent pas compte de la présence d'un atome de chlore et surtout de la réorientation de la molécule dans son ensemble.

La contribution intramoléculaire pour les quatre molécules de la maille est la même que pour une seule molécule. En effet, dans les axes

$\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ les trois coordonnées x, y, z d'un point sont transformées en :

$$\begin{array}{lll} -x & -y & -z \\ \frac{a}{2} - x & \frac{b}{2} + y & -z \\ \frac{a}{2} + x & \frac{b}{2} - y & z \end{array}$$

Dans les axes perpendiculaires définis plus haut, les trois coordonnées d'un point seront transformées de la même façon.

Pour un vecteur x, y, z, il y aura donc transformation en :

$$\begin{array}{rrr} -x & -y & -z \\ -x & y & -z \\ x & -y & z \end{array}$$

Pour une même orientation du champ $\vec{H}_o$ dans le plan $(\vec{a},\vec{c})$ les quatre molécules de la maille donneront la même contribution pour le second moment.

Les différentes hypothèses du mouvement de la molécule de chlorodurène dans son entier ont des incidences sensibles sur la variation du second moment. Balcou [33] déduit de l'empilement des molécules une réorientation autour d'un axe situé à 41° du plan de la molécule. Cette réorientation aurait cependant du mal à se produire à cause de l'encombrement des groupements méthyles.

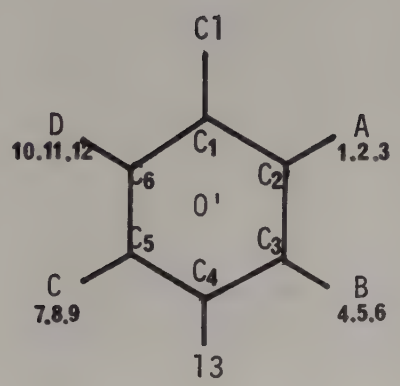
Les données cristallographiques de Charbonneau [26] montrent que statistiquement il existe deux orientations préférentielles à 180° l'une de l'autre, avec minimum d'énergie potentielle plus accusé pour une des positions (70 % contre 30 %). Dans le cas d'une réorientation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la molécule, pour une poudre, le facteur de réduction serait 1 avec un axe d'ordre 2 et 0,25 avec un axe d'ordre > 2.

Dans le cas d'un cristal, le facteur de réduction dépend de l'orientation du champ Zeeman. Les groupements méthyles effectuant en plus leur mouvement de réorientation les contributions inter CH_3 au second moment feront intervenir des termes pour lesquels la distance interproton est

variable. Pour une première valeur on peut, dans le calcul des interactions inter CH_3, remplacer les trois protons mobiles par trois protons situés au centre de gravité du groupement CH_3.

Si nous désignons par A, B, C, D le centre de gravité des trois protons des groupements méthyles, le second moment intramoléculaire (sans mouvement de la molécule) s'écrira :

$$S_2 = \frac{894.9}{13}\{3(3\cos^2\theta_{13.C}-1)^2.r_{13.C}^{-6} + 3(3\cos^2\theta_{13.B}-1)^2.r_{13.B}^{-6}$$
$$+ 9(3\cos^2\theta_{CD}-1)^2.r_{CD}^{-6} + 9(3\cos^2\theta_{AB}-1)^2.r_{AB}^{-6}$$
$$+ \frac{3}{4}\cdot r_{12}^{-6}\left[(3\cos^2\theta'_1-1)^2 + (3\cos^2\theta'_2-1)^2 + (3\cos^2\theta'_3-1)^2\right.$$
$$\left. + (3\cos^2\theta'_4-1)^2\right]\} \qquad (24)$$



avec : $r_{12} = 1{,}79$ Å (toutes les distances sont en Å)

θ'_1 : angle de $O'C_6$ avec H_o

θ'_2 : $O'C_5$

θ'_3 : $O'C_3$

θ'_4 : $O'C_2$

θ_{ij} : angle de $\overrightarrow{r_{ij}}$ avec $\overrightarrow{H_o}$

Nous prenons comme hypothèse de réorientation moléculaire, une réorientation autour d'un axe N d'ordre 6 perpendiculaire au plan de la molécule. C'est cette hypothèse qui conduit aux différences d'énergie les plus faibles. En plus des configurations opposées notées 0 et 180° de la molécule |15| Messager et Sanquer |37| ont montré, par des calculs de potentiel atome-atome, que les deux positions à 60 et 120° étaient énergétiquement possibles. La valeur moyenne dans le temps de $3\cos^2\theta_{ij}-1$ est alors :

$$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta'-1)(3\cos^2\theta-1)$$

θ' : angle de N avec $\overrightarrow{H_o}$

γ : angle du vecteur $\overrightarrow{r_{ij}}$ avec N (ici $\pi/2$)

$(3\cos^2\theta'_1-1)$ est :

$$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta''-1)(3\cos^2\gamma-1)$$

θ'' : angle de $\vec{N}$ avec $\overrightarrow{H_o}$

γ : angle de $\overrightarrow{O'C_6}$ avec $\vec{N}$ (ici $\pi/2$)

Donc : $S_2 = \frac{894.9}{26}(3\cos^2\theta'-1)^2 \{3\, r_{13.B}^{-6} + 9\, r_{CD}^{-6} + \frac{3}{2} r_{12}^{-6}\}$

$$r_{12}^{-6} = 3.040.10^{-2} \; ; \; r_{13.B}^{-6} = 14.874.10^{-4} \; ; \; r_{CD}^{-6} = 8.0456.10^{-4}$$

$$S_2 = 1.9723\,(3\cos^2\theta'-1)^2$$

Les coordonnées du vecteur normal au plan du cycle étant connues :

-0.29241
0.64820
-0.70309

Les valeurs du second moment intramoléculaire correspondant à une rotation de la molécule dans son plan sont (lorsque H_o décrit le plan $\vec{a},\vec{c}^*$) :

- *Second moment intramoléculaire avec réorientation*

α = 0°	H_o parallèle à $\vec{a}$	1.09
10		0.48
20		0.08
30		0.02
40		0.27
50		0.67
60		0.99
70		1.07
80		0.85
90	H_o parallèle à $\vec{c}^*$	0.46
100		0.11
110		0.01
120		0.25
130		0.78
140		1.40
150		1.86
160		1.96
170		1.66
180		1.09

Les valeurs minimales correspondent aux 2 orientations faisant avec l'axe perpendiculaire à la molécule un angle voisin de 54°.

3.4.3 ——— Contribution intermoléculaire

La forme de la variation angulaire du potentiel de la molécule de chlorodurène comporte deux puits pour des positions notées 0 et 180°. Le premier, plus important que le second, correspond à un peuplement d'environ 70 %. Un calcul de potentiels intermoléculaires |[37]| montre que les orientations intermédiaires à 60 et 120° correspondent également à des minima dont les différences énergétiques sont faibles.

3.4.3.1 ——— Contribution avec réorientation totale

Un calcul destiné à donner l'ordre de grandeur de cette contribution se fait en plaçant tous les protons au centre des molécules contenues dans les vingt six mailles adjacentes à la maille centrale.

Pour les différentes orientations de $\overrightarrow{H_o}$ autour de $\vec{b}$ les résultats sont les suivants :

α	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_2	0.716	0.572	0.519	0.601	0.802	1.049	1.245	1.310	1.221	1.016

α	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
S_2	1.016	0.783	0.614	0.570	0.649	0.792	0.915	0.947	0.868	0.716

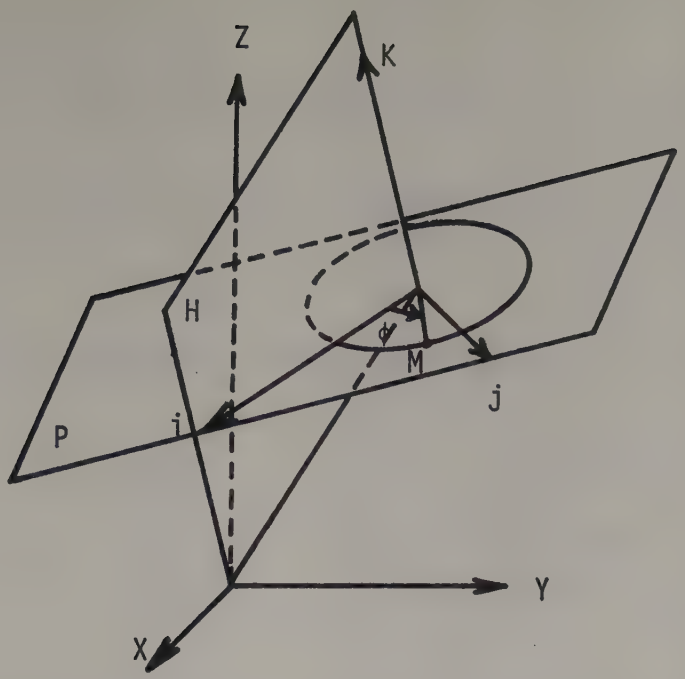
α = 0° H_o parallèle à $\vec{a}$

90° H_o parallèle à $\vec{c}^*$

Dans un second calcul, étant donnée la réorientation de la molécule dans son ensemble, on place les treize protons sur un cercle situé à 3,28 Å du centre et dans le plan de la molécule (toutes les positions étant équivalentes).

Il est nécessaire de connaître les coordonnées dans l'espace du point courant correspondant à cette circonférence.

25



Le cercle de la molécule n° 1 (voir figure 25) de la maille centrale est défini par son centre de gravité et par le plan qui le contient : x_G, y_G, z_G et $Ax + By + Cz + D = 0$.

Le vecteur $\vec{k}$ perpendiculaire au plan P a pour composantes :

$$\vec{k} \left| \begin{array}{l} A/k = kx \\ B/k = ky \\ C/k = kz \end{array} \right.$$

Le plan défini par $\overrightarrow{OG}$ et $\vec{k}$ a pour équation plan (H) :

$$\begin{vmatrix} x & x_G & A \\ y & y_G & B \\ z & z_G & C \end{vmatrix} = 0$$

Son vecteur normal $\vec{J}$ a pour composantes :

$$\left| \begin{array}{l} y_G C - Bz_G = J_x \\ z_G A - x_G C = J_y \\ x_G B - y_G A = J_z \end{array} \right. \qquad \vec{J} = \overrightarrow{OG} \wedge \vec{k}$$

On le norme. Ayant G pour origine, il est situé dans le plan du cercle cherché. Le vecteur $\vec{I}$ situé dans le plan P et perpendiculaire à $\vec{k}$ et $\vec{J}$ est :

$\vec{I} = \vec{J} \wedge \vec{k}$ de composantes I_x, I_y, I_z

Dans le trièdre IJk, M a pour composantes : $x = R \cos \phi$

$y = R \sin \phi$

$z = 0$

Les composantes de M dans le trièdre Oxyz sont x, y, z telles que :

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = (G) + \begin{bmatrix} I_x & J_x & k_x \\ I_y & J_y & k_y \\ I_z & J_z & k_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \cos \phi \\ R \sin \phi \\ 0 \end{bmatrix}$$

Dans le groupe $P\ 2_1/a$ la transformation d'un point a été vue plus haut. Pour les coefficients tels que A, B, C, D il y a transformation en :

$$\begin{array}{cccc} -A & -B & -C & D \\ -A & B & -C & (D + \frac{Aa}{2} - \frac{Bb}{2}) \\ A & -B & C & C - \frac{Aa}{2} + \frac{Bb}{2} \end{array}$$

(pour les 4 molécules de la maille) et ensuite pour chacune des quatre molécules, transformation par translation :

$x = x + a - \varepsilon'''.d^*$ avec $-1, 0, 1$ pour $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon'', \varepsilon'''$

$y = y + \varepsilon' b$

$z = z + \varepsilon'' c^*$

$$c^* = c \cos 19°38' = 10{,}52 \text{ Å}$$

$$d^* = c \cos 70°20' = 3{,}75 \text{ Å}$$

pour connaître les caractéristiques des cercles dans les 26 mailles adjacentes à la maille centrale.

La contribution intermoléculaire calculée de cette façon est :

$$S_2^{G^2} = \frac{894.9}{8}\left[\sum_{\substack{107 \text{ termes} \\ (\text{molécule } 1)}}^{13} \overline{\left((3\cos^2 -1)\, r_{jk}^{-3}\right)^2} + \sum_2 + \sum_3 + \sum_4\right]$$

Pour les diverses orientations de H_o dans le plan perpendiculaire à l'axe b du cristal, les résultats sont les suivants :

α	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$S_2(G^2)$	5.10	3.48	1.64	0.33	0.05	0.81	2.12	3.27	3.67	3.11

α	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
$S_2(G^2)$	3.11	1.88	0.62	0.02	0.48	1.93	3.79	5.31	5.20	5.10

3.4.3.2 ——— Contribution en position figée

Pour connaître cette contribution intermoléculaire, on place les protons des groupements CH_3 au centre de gravité du groupement protonique. La programmation donne les coordonnées des protons des molécules 1, 2, 3 et 4 de la maille et les coordonnées des protons des 26 mailles adjacentes.

La contribution intermoléculaire ainsi calculée correspond à la position des molécules occupant le site prépondérant. Cette contribution est légèrement modifiée si on admet que les molécules portant le proton détecteur ou le proton générateur du champ local n'ont que 70 % de chances de se trouver dans la situation précédente et 30 % dans la position inverse par rapport au centre de la molécule.

Les résultats, pour les orientations de H_o, sont donnés dans le tableau de la page 122.

Sur la figure 26 sont représentées les variations du second moment expérimental lorsque H_o balaie le plan $(\vec{a},\vec{c})$.

	α	0°	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Cas 1	$S_2\ G^2$	2.301	2.486	2.129	1.848	1.716	1.731	1.829	1.915	1.918	1.827
Cas 2		2.703	2.371	2.024	1.777	1.689	1.742	1.858	1.939	1.922	1.808

	α	90°	100	110	120	130	140	150	160	170	180
Cas 1	$S_2\ G^2$	1.827	1.696	1.618	1.677	1.906	2.260	2.632	2.896	2.959	2.801
Cas 2		1.808	1.664	1.590	1.668	1.918	2.282	2.644	2.877	2.897	2.703

Cas 1 - Position d'équilibre

Cas 2 - 70 % dans la position d'équilibre, 30 % dans la position inverse.

Nous y avons fait également figurer la variation du second moment lorsque la molécule est en position figée (contribution intramoléculaire et contribution intermoléculaire correspondant au cas n° 2 - 70 et 30 % de probabilité de présence dans les deux positions inverses -).

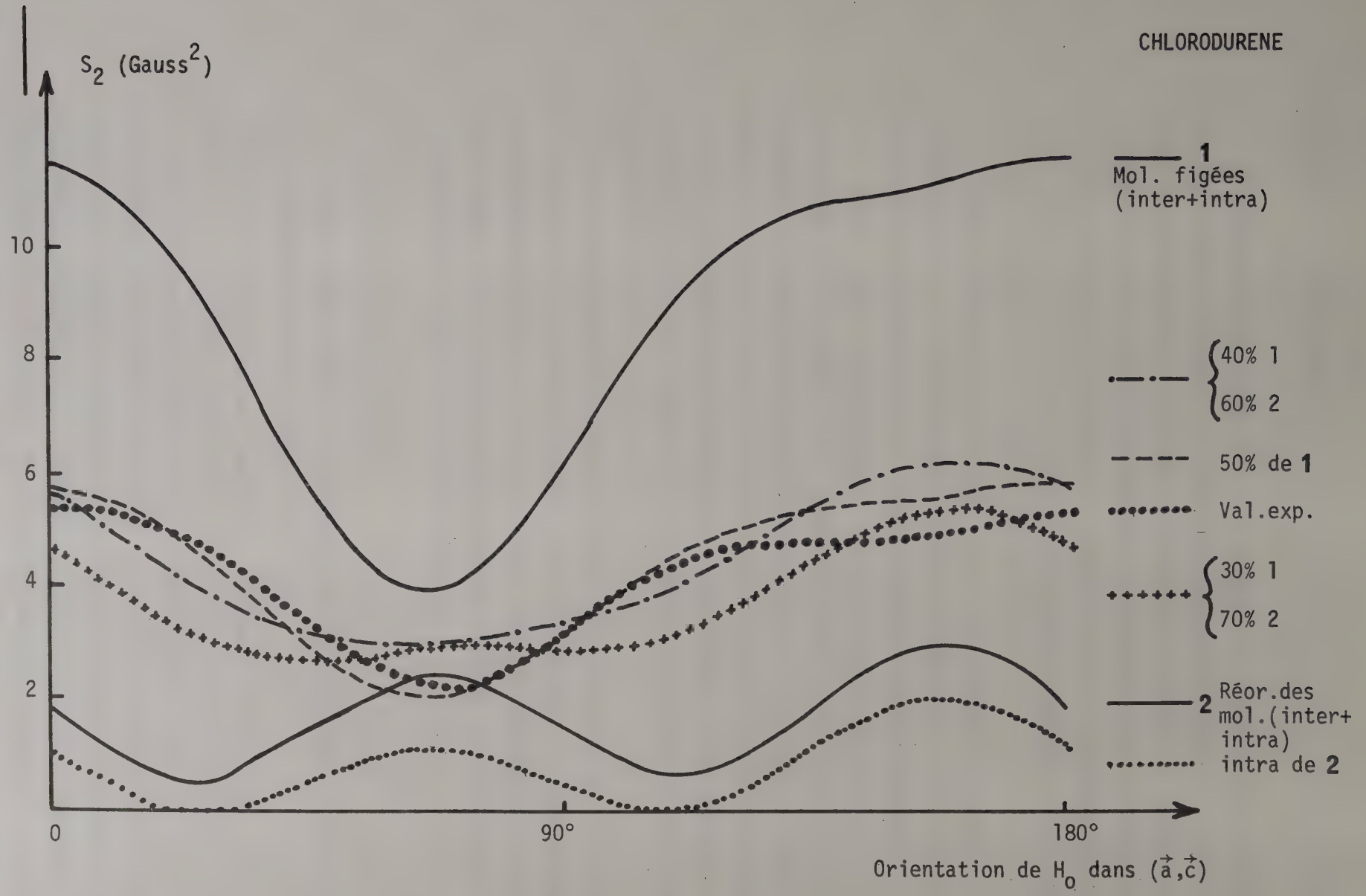
- La variation du second moment lorsque la molécule se réoriente totalement (la contribution intermoléculaire est prise avec les protons au centre des molécules car l'approximation des trajectoires cycliques pour les protons présente des valeurs aberrantes dues à l'interpénétration de celles-ci).

- Deux variations calculées avec pourcentage variable de la contribution des molécules figées et en mouvement de réorientation.

L'examen de ces courbes montre :

- que la contribution des molécules figées reproduit assez fidèlement la variation expérimentale au facteur 50 % près,

- que les contributions interprotoniques en position figée ou de mouvement ne varient pas de la même façon (pour $\alpha = 65°$, le minimum de l'un correspond à un maximum de l'autre).


CHLORODURENE
S_2 (Gauss^2)
10
8
6
4
2
0
90°
180°
Orientation de H_0 dans $(\vec{a},\vec{c})$
1
Mol. figées (inter+intra)
40% 1
60% 2
50% de 1
Val.exp.
30% 1
70% 2
2
Réor.des mol.(inter+intra)
intra de 2

3.4.3.3 —— Discussion

La variation calculée avec pourcentage variable de la contribution des molécules figées et pourcentage complémentaire à 100 % des valeurs correspondant à la contribution des molécules en réorientation conduit à une allure de courbe de variation du second moment sensiblement comparable à la variation expérimentale (meilleure approximation entre 30 et 40 % de contribution figée). Certaines hypothèses demandent cependant à être précisées.

- Contrairement à ce qui nous a été utile pour nos calculs, la molécule n'est pas parfaitement symétrique (incidence sur la contribution inter CH_3 des valeurs intramoléculaires du second moment).

- On a admis un retournement en tête à queue des molécules. Or, Charbonneau [15] a montré qu'à -170°C une fonction différence met en évidence un pseudo atome en para décalé de 0,6 Å le long du grand axe moléculaire dans le sens d'un écartement. Il nous a paru intéressant de voir l'incidence sur la valeur du second moment d'une position de contrainte (1 molécule décalée et retournée, les autres occupant leur position initiale).

Les modifications sont très faibles, de l'ordre de 10^{-2} G^2, tant sur les valeurs intramoléculaires (avec pourcentages d'occupation des sites opposés de 70 et 30 %) que sur les valeurs intermoléculaires. La principale contribution est bien intramoléculaire ; c'est d'ailleurs elle qui donne l'allure de la variation.

En résumé, nous pensons :

- que la réorientation moléculaire s'effectue dans le plan de la molécule autour d'un axe d'ordre 6,

- qu'à la température ambiante, seulement 40 % environ de la contribution au second moment des molécules en position figée doit être prise en compte (ceci n'est pas contradictoire avec les résultats fournis par la diffraction des rayons X). En effet, cette technique saisit l'aspect statistique des occupations de site tandis que la résonance protonique est sensible au nombre de protons engagés dans un processus dynamique. Si 70 % des molécules occupent la position la plus favorable et 30 % le reste, l'échange de la population de ces puits met bien en jeu 60 % des molécules ce qui correspond à l'aspect observé.

3 | Bibliographie

1 - J.G. POWLES et H.S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21 n°10, 1695.

2 - J.G. POWLES et H.S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23 n° 9, 1692.

3 - E.O. STEJSKAL et H.S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 1958, 28 n° 3, 388.

4 - E.R. ANDREW, R.G. EADES, Z.M. ELSAFFAR, J.P. LLEWELLYN, *Colloque de Pise*, 1960, 379.

5 - R.G. EADES, G.P. JONES, J.P. LLEWELLYN, K.W. TERRY, *Proc. Phys. Soc.*, 1967, 91, 124.

6 - R.G. EADES, T.A. JONES, J.P. LLEWELLYN, *Proc. Phys. Soc.*, 1967, 91, 632.

7 - A.H. WHITE, B.S. BIGGS, S.O. MORGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 16.

8 - S.O. MORGAN, W.A. YAGER, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1519.

9 - S.O. MORGAN, *Ann. N.Y. Acad. Sc.*, 1940, 40, 357.

10 - G.P. JONES, R.G. EADES, K.W. TERRY, J.P. LLEWELLYN, *Proc. Phys. Soc.*, 1968, 1, 415.

11 - P.S. ALLEN, C.J. HOWARD, *Molecular Physics*, 1969, 16 n°8, 311.

12 - E.R. ANDREW, R.G. EADES, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A 218, 537.

13 - U. HAEBERLEN, *Z. Natur.*, 1970, 25a, 1459.

14 - TULINSKY et WHITE, *Acta Cristal.*, 1958, 11, 7.

15 - G. CHARBONNEAU, *Thèse*, Rennes, 1968.

16 - E.R. ANDREW, *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 607.

17 - P.S. ALLEN, A. COWKING, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47 n°11, 4286.

18 - H.W. BERNARD, J.E. TANNER, J.G. ASTON, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50 n°11, 5016.

19 - W.C. HAMILTON, J.W. EDMONDS, A. TIPPE, J.J. RUSH, *Disc. Far. Soc.*, 1969, 48, 192.

20 - M. EVENO, J. MEINNEL, *J. Chim. Phys.*, 1966, n°1, 108.

21 - C. BROT, I. DARMON, *J. Chim. Phys.*, 1966, n°1, 100.

22 - C. BROT, I. DARMON, *J. Chim. Phys.*, 1967, n°6, 1061.

23 - B. LEMANCEAU, J.M. CHEZEAU, J.Y. MACHE, *J. Chim. Phys.*, 1966, n°1, 94.

24 - J.M. CHEZEAU, *Thèse*, Bordeaux, 1970, 125.

25 - G. CHARBONNEAU et J. MEINNEL, *J. Chim. Phys.*, 1968, 65 n°9, 1590.

26 - G. CHARBONNEAU, J.L. BAUDOUR, J.C. MESSAGER, J. MEINNEL, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 1965, LXXXVIII, 147.

27 - E.R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, 1958.

28 - C.A. Mc DOWELL, P. RAGHUNATHAN, *Molecular Physics*, 1967, 13 n°4, 331.

29 - J.H. ROBERTSON, *Proc. Phys. Soc.*, 1933, A142, 659.

30 - A.I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Cons. Bureau, New-York, 1961, sect.3, 369.

31 - R. WYCKOFF, *Structure of benzene derivatives*, J. Wiley and sons, 1969 XVA, 350.

32 - R. WYCKOFF, *Crystal Structures*, XIV derivatives of benzene, fig.XIV A, 10 a.

33 - Y. BALCOU, *Thèse*, Rennes, 1970.

34 - E. PRINCE, L.W. SCHROEDER, J.J. RUSH, *Acta Cryst.*, 1973, B29, 184.

35 - M. SANQUER, J. MEINNEL, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1972, 274, 1241.

36 - A. HADNI, B. WYNCKE, G. MORLOT, X. GERBANY, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 3514.

37 - M. SANQUER, *Thèse*, Rennes, 1972.

4 _ Les Composés Clathrates

4.1 ———— AVANT PROPOS

Le clathrate est un composé particulier d'inclusion dans lequel le réseau d'un composé moléculaire encage plus ou moins un autre. Il existe plusieurs types de liaisons entre les molécules du réseau mais les cages les plus grandes sont obtenues avec des molécules liées par pont hydrogène. Les formes des cavités se reproduisent régulièrement et il est possible d'envisager la stoechiométrie d'un composé d'inclusion. Les forces agissant entre les molécules de la cage et celles de l'encagé sont des forces intermoléculaires.

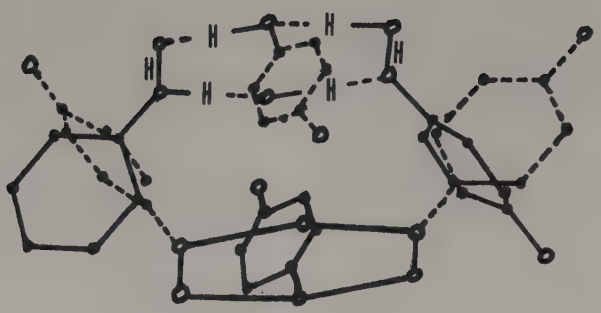
Assez souvent la structure cristalline du réseau en présence d'inclusion est différente du corps pur.

Lors de notre étude, nous avons été amenés à utiliser deux types de composés donnant des cages pseudo sphériques très fermées.

4.1.1 ——— Hydroquinone

θ_F : 170°C θ_{eb} : 285°C

1



Il cristallise sous deux formes :

- la forme γ (1) monoclinique
  a_o = 8,07 Å
  b_o = 5,20 Å Groupe P $2_1/c$
  c_o = 13,20 Å
  β = 107°

- la forme β (2)(3) rhomboédrique. C'est cette forme qui est stabilisée par l'inclusion.

Deux réseaux (figure 1) constitués chacun de molécules, liés par pont hydrogène et décalés l'un par rapport à l'autre, ménagent des cages dont le rayon libre est d'environ 2,25 Å. La cage est limitée par les 12 atomes d'oxygène (6 en haut, 6 en bas) du prisme hexagonal de la figure 12 du chapitre 5 et sur les côtés par les cycles benzéniques disposés alternativement vers le haut et vers le bas. Cette cage est susceptible d'allongement sous l'influence de molécules d'inclusion plus longues ou de forme asymétrique.

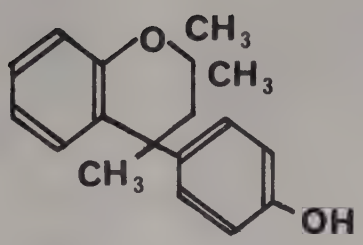
Les paramètres de la structure cristalline, variant avec la déformation caractérisée par l'angle ω, ω est voisin de 42°. Les paramètres a et c sont voisins de 16 Å et 6,5 Å.

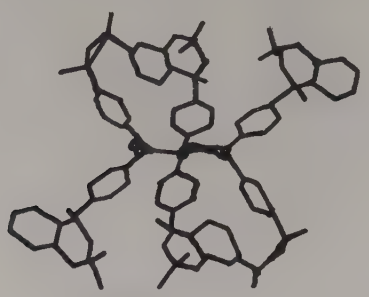
Les bons solvants de l'hydroquinone sont rares (éthanol, méthanol). L'eau est un solvant moyen. La solvation passe en général par l'inclusion ou la formation de liaisons H, ce qui explique que les molécules trop grosses (éther, benzène) ne solubilisent pas l'hydroquinone non plus que CH_3SH alors que CH_3OH donne de bons résultats. L'eau, dont la molécule est trop petite pour être incluse, s'échappe par les côtés de la cage et redonne à la cristallisation la forme γ.

4.1.2 ——— Composé de Dianin |[46]||[47]|

θ_F : 156 - 175° d < 1

2 | 3





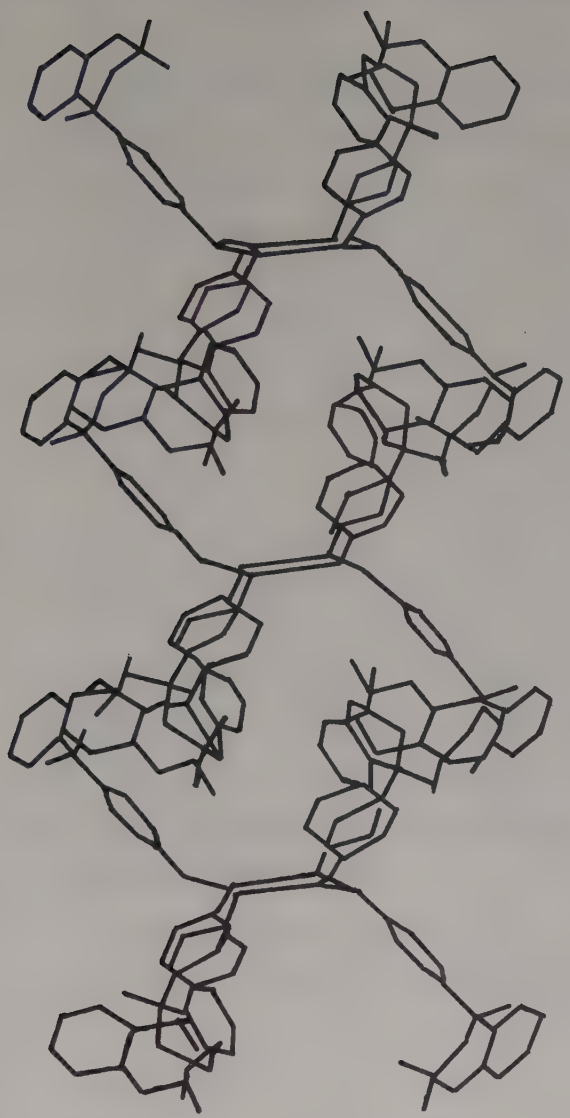
Ce n'est pas un produit commercial et il est nécessaire d'en faire la synthèse. Il s'associe par liaisons H pour former des groupes de 6 molécules (figure 3). Ces groupes s'empilent pour donner des cages en forme allongée ayant toute la même orientation (figure 4). La forme d'une cavité est schématisée sur la figure 5. L'espace libre est au maximum de 8 Å avec possibilité de déformation.

Des molécules de la taille du méthanol s'y inclusent, à raison de 3 par cage. Pour la taille du benzène, il y a une molécule par cage.

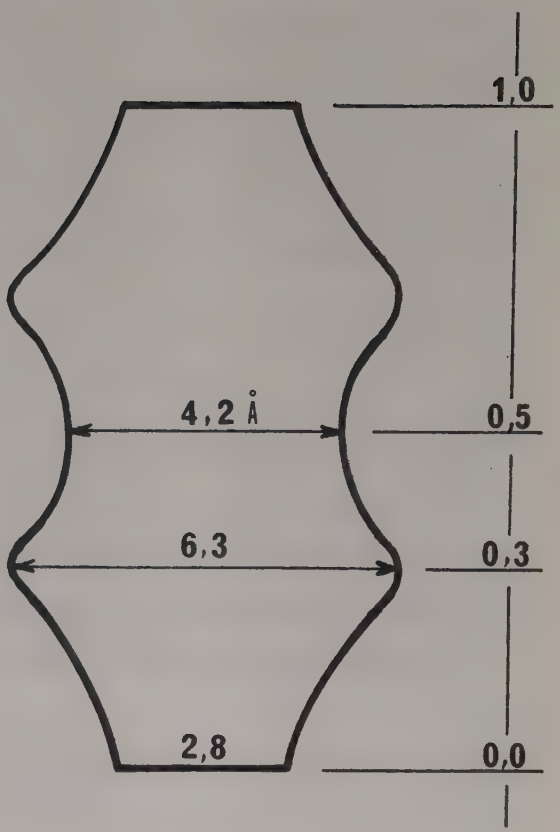
Le composé de dianin cristallise dans le système rhomboédrique, groupe R $\overline{3}$.

a = 27,0 Å c = 11,1 Å

4
5



Réseau du Composé de Dianin



Forme des cages dans le clathrate du composé de Dianin

Il prend la même forme cristalline avec ou sans inclusion.

4.2 ———— LA STABILITE DES COMPOSES CLATHRATES

L'existence d'une pression d'équilibre pour le clathrate $HQ+SO_2$ et $HQ+CH_3OH$ a été notée par Jones et Anderson |1| et évaluée par une mesure de tension de vapeur. La chaleur de décomposition du clathrate d'hydroquinone et de méthanol étant comparable à la chaleur de vaporisation du méthanol pur à l'état solide. L'équilibre de dissociation est de même nature que celui de décomposition d'un corps pur. Dans le cas du clathrate HQ+Méthanol, la pression d'équilibre à 25°C est très inférieure à 1 atmosphère, ce qui permet d'attendre un composé stable.

Des mesures calorimétriques |2| et des calculs statistiques |3| ont permis de montrer que l'interaction énergétique de l'encagé avec la cage (énergie de formation du clathrate à partir de l'hydroquinone β et du gaz) dans le cas des molécules CH_3OH et HCOOH est de l'ordre de grandeur des énergies d'interaction dans les phases liquide et solide du soluté (ce qui n'est pas le cas lorsque les molécules ne sont pas liées par liaisons hydrogène dans les états associés et pour lesquelles l'énergie d'interaction cage-encagé est très supérieure à l'énergie d'association).

Pour la réaction $HQ\beta + M_{gaz}$ = clathrate, l'enthalpie de réaction est (à 25° et pour un remplissage total des cages) :

M	CH_3OH	CH_3CN	HCOOH	
ΔH	-11,0	- 7,5	-12,2	kcal/mole d'encagé

La variation linéaire de l'enthalpie d'interaction correspondant à la réaction :

$$HQ_\alpha + yM_{gaz} = \text{clathrate}$$

avec le degré de remplissage y, permet de montrer que la forme β de l'hydroquinone est stabilisée par l'inclusion et permet de déterminer l'enthalpie de la transformation :

$$HQ_\alpha \rightarrow HQ_\beta \qquad \text{soit } -0{,}18 \text{ kcal/mole de HQ}$$

Dans le cas où le réseau est stabilisé par l'inclusion il est intéressant de savoir pour quel degré de remplissage le système est stabilisé.

La théorie en statistique classique du problème a été développée par Van der Waals et Platteeuw |4|. Dans le cas où les cages sont occupées de façon unique, où il n'y a pas distorsion du réseau, où la contribution de chaque molécule encagée à la fonction de partition est indépendante de y (interactions inter encagés négligeables), la relation entre P pression de l'encagé gazeux et y pour le système en équilibre cavité vide + M_{gaz} = cavité occupée, suit une loi de Langmuir :

$$P = \frac{y}{K_o(1-y)}$$

K_o : constante d'équilibre s'exprimant en fonction de la fonction de partition |3|.

La théorie statistique conduit d'autre part à |5| :

$$\frac{1}{3}\,\mathrm{Log}(1-y) = -\frac{\Delta\mu}{kT}$$

$$\Delta\mu = \mu Q_\beta - \mu Q_\alpha \qquad \text{(Potentiels chimiques)}$$

y varie donc avec T de la même façon pour tous les clathrates.

(Dans le cas de l'hydroquinone + méthanol y = 0,474 à 298°K par exemple).

Les mesures en I.R. |5||6| ont surtout permis de préciser l'absence de liaison hydrogène entre les molécules incluses et la cage. L'existence éventuelle de formes dimérisées ou polymérisées de l'inclusion étant masquée par le fait que les bandes caractéristiques de la liaison O-H sont masquées par la forte bande du réseau.

En fait, ce sont donc surtout des conditions géométriques qui conditionnent l'emprisonnement.

4.3 ——— ETUDE DU MOUVEMENT DES MOLECULES EMPRISONNEES

4.3.1 ——— Méthodes thermodynamiques d'étude

Dans le cas des clathrates d'hydroquinone, des mesures de chaleur massique ont apporté des précisions sur le mouvement des molécules emprisonnées. La chaleur massique C_p du clathrate est en général une fonction linéaire de son degré de remplissage. Les effets d'interaction inter encagés et cage-encagés sont donc négligeables. Il est alors possible d'estimer la contribution C_A d'une mole de l'encagé à la chaleur massique. C_A sera déterminé en fonction de la température.

Dans le cas d'une molécule monoatomique, $C_A = C_{vib}$ (contribution de l'oscillation de "rattling"). Il y a alors possibilité de mesure ou de calcul direct de C_A selon la méthode de Van der Waals en statistique classique |7| (non applicable à basse température). Les mesures expérimentales faites sur l'argon |8| et le krypton |9| sont en accord avec les valeurs calculées à partir de 60°K et de 120°K respectivement et permettent d'évaluer partiellement l'énergie potentielle de la molécule dans la cavité.

Le calcul de la contribution de vibration étant possible dans le cas de molécules diatomiques ou polyatomiques, la contribution à C_A de la rotation encagé-encagé sera la différence $C_A - C_{vib}$ (C d'interaction étant négligeable et non calculable). Pour des molécules polyatomiques non linéaires C_{rot} limite sera $\frac{3}{2}$ R pour la rotation libre et 3R pour l'oscillation de torsion harmonique (dans le cas des molécules diatomiques ou linéaires, les mêmes limites sont R et 2R).

On déduit ainsi que pour le clathrate de méthane CH_4 la rotation est libre |10|. Pour O_2, B_2 et CO |11| la rotation est gênée (C_{rot} étant supérieur à R à 25°C). Avec les tables de Pitzer |12| il est possible d'évaluer la hauteur de la barrière de potentiel qui s'oppose à la rotation bien que de nombreux facteurs en limitent la précision.

Pour O_2 : 200 à 250 cal/mole ; CO : environ 1200 cal/mole ;

N_2 : environ 1000 cal/mole.

Dans ce dernier cas, l'ordre de grandeur s'accorde avec les évaluations de Coulter |[14]| et les mesures de Meyer |[13]| reliant la fréquence de la rotation à la hauteur de la barrière et au moment d'inertie autour de l'axe de rotation à basse température.

La précision sur ces mesures est encore limitée par le fait que la hauteur de la barrière dépend de la position de la molécule dans la cavité.

4.3.2 ——— Etude spectroscopique en Infra-Rouge

Les spectres I.R. dans les composés clathrates n'ont pas un aspect simple. Alors que les bandes de rotation-vibration en phase gazeuse sont bien structurées, dans un clathrate l'interaction entre la molécule emprisonnée et les murs de sa cage complique le spectre I.R. Celui-ci pourra être rapproché des spectres des composés moléculaires de petite taille (HCl, CH_4, CD_4, H_2O) en solution dans un gaz inerte ou inclus dans les interstices de la matrice des gaz rares |[22]|. Les pics multiples observés à cette occasion ont pu être attribués à une rotation libre ou gênée par des molécules emprisonnées. Ce n'est que dans le cas de H_2O que l'on a pu observer une structure fine analogue à celle de la phase vapeur.

Herter et Goldfarb |[15]| ont cherché dans le spectre des clathrates d'hydroquinone et HCl, H_2S, SO_2, CO_2 la présence d'une structure fine caractéristique de rotation. Les spectres des composés HCl et H_2S sont dominés par l'absorption de l'hydroquinone, HCl et H_2S n'absorbant pas fortement dans l'infra-rouge. Le clathrate à SO_2 présente une faible bande attribuée à SO_2 tandis que celui de CO_2 présente deux bandes à 650 et 2340 cm^{-1}, décalées de 2 et 0,4 % par rapport à celles de CO_2. La bande à 2340 cm^{-1} présentant une structure est considérée comme une branche Q traduisant une rotation gênée de CO_2 dans la cage, déformée d'ailleurs dans ce cas.

Le clathrate d'hydroquinone avec CO a été étudié par Ball et Mc Kean |[16]|. La zone du pic de vibration de CO est distinct de la zone d'absorption de l'hydroquinone. CO présente une forte raie Q à 2133 cm^{-1}.

C'est-à-dire caractérise une rotation gênée de CO. Des satellites faibles séparés de cette branche par 40 cm^{-1} sont visibles. A haute température ces satellites sont considérés être des branches P et R. L'écart en fréquence permet de déduire une hauteur de barrière de potentiel estimée à 720 cal/mole.

Davies et Child Jr |17| ont étudié plusieurs clathrates d'hydroquinone (HCl, DCl, SO_2, CH_3OH, CH_3CN, HCOOH, CH_3F, CH_2Cl) et de dianin. Dans ce dernier cas, le spectre du réseau est le même à l'état encagé et non encagé, les parties caractéristiques de l'encagé étant faibles ou inobservables.

Dans le cas hydroquinone-méthanol, est visible le pic d'élongation de O-H monomère (3620 cm^{-1}). Les molécules de méthanol ne sont vraisemblablement pas liées par pont hydrogène aux molécules de la cage. Le shift du pic d'élongation O-H (1,8 %) ainsi que la demi-largeur forte à mi-hauteur (41 cm^{-1}) indiquent l'interaction entre le groupement O-H et les atomes de la cage ainsi qu'une variation du champ de forces de la molécule lorsqu'elle effectue son mouvement de "rattling". Pour le clathrate d'hydroquinone - acide formique, les spectres I.R. mettent également en évidence le caractère monomère de la partie observable de l'encagé. Des ailes sont visibles de chaque côté de la raie C=O dont la demi-largeur varie peu avec la température, mais dont l'intensité en dépend. Avec l'hypothèse d'une transition de vibration rotation, la hauteur de la barrière s'opposant à ce mouvement est estimée à 1,2 kcal/mole.

Dans le domaine de l'I.R. lointain, les résultats sont plus récents. Allen |18|, à propos du clathrate hydroquinone - HCl montre que le spectre de la forme du réseau vide de molécules piégées présente une bande vers (60 cm^{-1}) qui indique une symétrie supérieure de la forme β sur la forme α (10 raies). A 1,2°K les bandes 24 cm^{-1} et 52 cm^{-1} sont attribuées à la rotation et à la vibration de translation de HCl par rapport au centre de la cage. Bartel, Gerbaux, Hadni |22| attribuent, pour le clathrate hydroquinone - CH_3OH, la raie 66 cm^{-1} au réseau, et la raie 73 cm^{-1} à la translation.

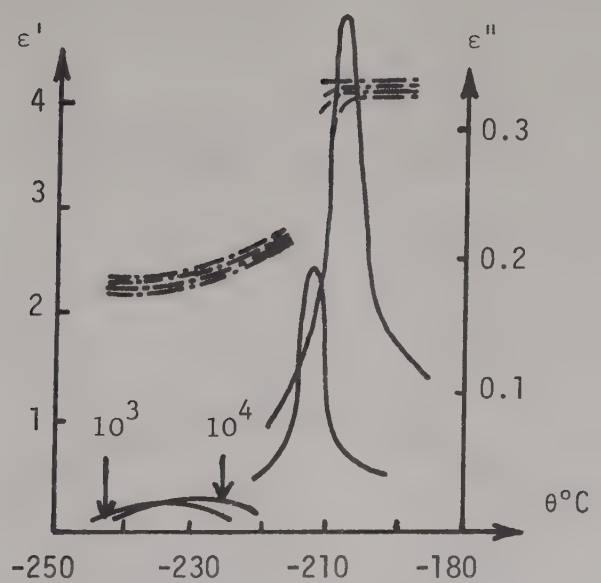
4.3.3 ——— Etude diélectrique

Elle permet, dans la plupart des cas, de mettre en évidence de faibles enthalpies d'activation pour la réorientation moléculaire de la molécule emprisonnée, ainsi que des temps de relaxation courts. L'utilisation dans au moins deux cas de monocristaux apporte des renseignements précis sur l'orientation moléculaire dans le mouvement de l'encagé.

L'absorption dipolaire de type Debye dans le cas de l'hydroquinone + méthanol [23][24] (maximum d'absorption 10^{11} Hz à 20°C) conduit à la détermination d'une énergie d'activation au sens d'Arrhénius, de 2,3 kcal/mole pour l'encagé, qui est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de réorientation en solution dans le benzène (entre 1,5 et 1,9 kcal/mole). Une étude au Laboratoire [25] (figures 6 et 7) conduit à la caractérisation de l'unicité de la zone d'absorption à -208°C avec distribution des temps de relaxation et mise en évidence d'un changement de forme cristalline à -215°C.

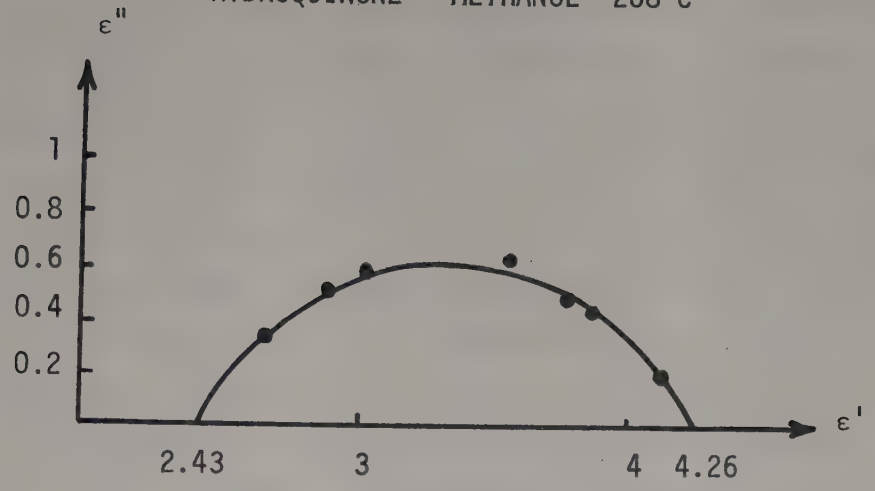
6

HYDROQUINONE - METHANOL



7

HYDROQUINONE - METHANOL -208°C

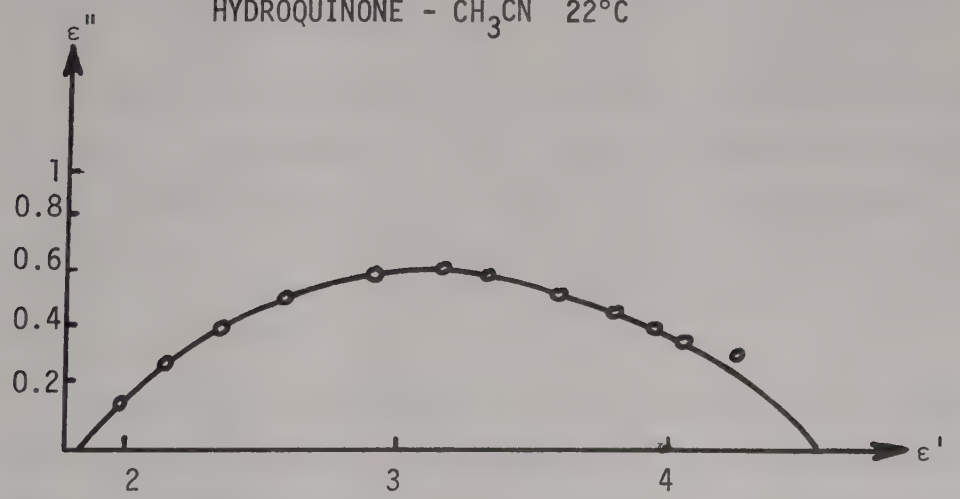


L'étude de l'absorption diélectrique sur monocristal ne montre pas d'orientation préférentielle dans la cage contrairement à ce que donne la détermination des structures aux rayons X [27] (axe C-O dirigé selon l'axe $\vec{c}$ de la cage).

La même étude, effectuée à propos du clathrate hydroquinone - CH_3CN montre que la position d'équilibre se situe le long de cet axe c pour l'axe géométrique de la molécule encagée. La haute barrière à franchir est évaluée à 18 kcal/mole (zone d'absorption 3 kc/sec à 20°C, avec distribution des temps de relaxation) (figure 8).

8

HYDROQUINONE - CH_3CN 22°C



Seule une étude sur échantillon pulvérisé a permis de préciser les phénomènes d'absorption hertzienne pour le clathrate hydroquinone - acide formique [26]. L'absorption suit une loi de Debye (maximum 10^{10} Hz à 340°K) correspondant à une enthalpie d'activation au sens de Eyring de 3,34 kcal/mole. La valeur importante de ΔH_E pour HCOOH (comparée à la valeur 1,26 kcal/mole pour HCN) est attribuée à des facteurs de forme (minimum de recouvrement dans le cas d'une rotation autour d'un axe O --- O disposé le long de l'axe $\vec{c}$ de la cage). A partir de l'étude I.R. il est permis de dire que ni l'orientation la plus probable, ni la grandeur de l'interaction hôte - invité, ne varie avec la température (absence d'effet thermique sur la fréquence des pics I.R.).

Dans le cas des clathrates de Dianin [26] l'absorption hertzienne permet de préciser dans certains cas la façon dont le composé moléculaire est encagé. Lorsque le réseau de dianin inclut deux molécules de nitrométhane par cage, l'accroissement de permittivité $\Delta\varepsilon'$ par rapport au composé sans inclusion (à 20°, 160 kHz $\Delta\varepsilon' = 1{,}60$) donne pour le nitrométhane un moment de 5,2 D (CH_3-NO_2 : μ = 3,1 D) correspondant à un arrangement des dipôles faisant ensemble, dans la cage, un angle voisin de 60°.

L'inclusion d'acétone CH_3-CO-CH_3, à raison également de deux molécules par cage, conduit à un moment d'inclusion apparent de 5,6 D (CH_3-CO-CH_3 2,8 D). L'arrangement en tête à queue dans la cage implique son allongement jusqu'à 10 Å. Le maximum d'absorption diélectrique dans ce cas a lieu pour 1 GHz ($\tau = 10^{-10}$ sec à 20°C).

Le même cas se produit pour l'acétonitrile CH_3CN (deux molécules par cage). L'arrangement en tête à queue, d'énergie potentielle inter dipôle le plus faible, exige encore un allongement de cage. L'enthalpie d'activation, 2,10 kcal/mole, est ici de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie dipolaire d'interaction entre les arrangements dipolaires ↠ et ↠↟.

D'une façon assez générale dans les clathrates, les impératifs géométriques d'inclusion sont des facteurs plus influents sur les barrières de réorientation que les interactions localisées d'origine dipolaire.

4.3.4 ——— Résonance protonique

A part l'étude des hydrates [36][37][38][39], il existe peu de travaux sur la résonance protonique des composés clathrates d'urée, d'hydroquinone ou de dianin.

Sur l'urée, composé donnant des cavités en forme de tunnel, un premier travail de Bhatnagar et Nakajima [40] montre que la raie de résonance protonique (22 MHz, mod. 0,8 Gauss) de l'huile de Bulgarie présente deux composantes, une large attribuée à l'urée et une étroite à la molécule enclose. A partir de 180°K, la raie étroite ne devient plus distincte (élargissement ou saturation). La variation de largeur de raie montre un changement de phase entre 100 et 200°K correspondant à la mise en rotation du groupement NH_2 autour de la liaison C-N.

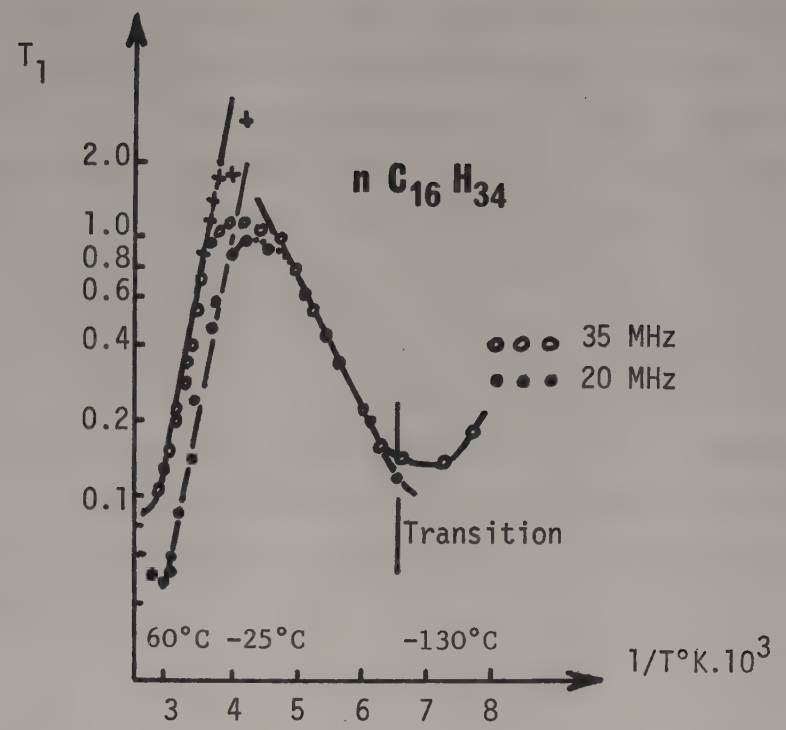
La mesure du temps de relaxation spin réseau a permis à Bell et Richards [41] d'apporter des précisions sur le mouvement des molécules emprisonnées ($nC_{10}H_{22}$, $nC_{12}H_{26}$, $nC_{16}H_{34}$, $nC_{20}H_{42}$, $Br(CH_2)_{10}Br$, $CN(CH_2)_{10}CN$).

La variation de T_1 avec la température présente, pour ces produits, une allure analogue à celle qui est observée dans le cas de $nC_{16}H_{34}$ (figure 9).

Le mécanisme de la relaxation correspondant à T compris entre T_1 minimum et T_1 maximum est intramoléculaire car les caractéristiques du minimum de T_1 ne varient pas avec la deutériation de l'urée. L'aspect prononcé du minimum de T_1 dans les composés comportant Br en bout de chaine infirme les hypothèses d'une relaxation liée à la diffusion de spin du groupement CH_3 terminal. La réorientation de la chaine le long de son axe semble liée à la réorientation moléculaire avec saut entre deux puits de potentiel d'inégale profondeur.

A haute température, la décroissance de T_1 à partir de son maximum vers les hautes températures permet de calculer une énergie d'activation de 5,9 ± 0,2 kcal/mole. On ne retrouve pas la même variation lorsque le réseau d'urée est deutérié. Pour cette zone de température, proche de la température de décomposition, le mécanisme de relaxation

9



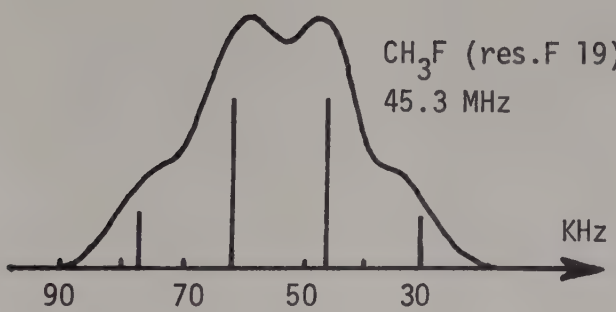
résulte d'un couplage dipolaire intermoléculaire entre les protons de l'hydrocarbure encagé et les molécules de la cage. Deux explications sont alors possibles. Comme pour le cas des paraffines solides à haute température, la réorientation de certains CH_2 des chaines amène une flexion et une rotation des chaines emprisonnées, les protons se rapprochant plus ou moins des murs de la cage. La réorientation du groupement NH_2 est également possible, cette explication étant compatible avec la modification de la variation thermique de T_1 après deutériation de l'urée et avec l'indépendance de l'énergie d'activation du mouvement de la chaine avec sa longueur.

Si on veut isoler les propriétés de la molécule encagée, il est possible de choisir la résonance d'un noyau atomique présent seulement dans la molécule emprisonnée. C'est ainsi que Harris, Hunt, et Meyer [42][43], étudiant la résonance du F^{19} dans des petits cristaux des clathrates d'hydroquinone + CH_3F, CHF_3, NF_3 déterminent l'anisotropie du déplacement chimique liée à la nature de la liaison du fluor. Le déplacement chimique est ici suffisant pour être mesurable à partir du spectre d'un composé solide.

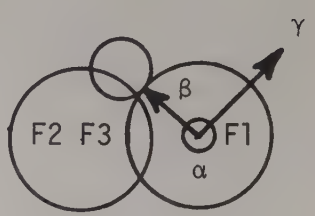
Dans le cas du clathrate à CH_3F, la mesure de l'anisotropie du déplacement est simple puisqu'à basse température l'axe C-F est aligné avec l'axe $\vec{c}$ du réseau. L'expression de $\sigma_\perp - \sigma_{//}$ (correspondant au champ perpendiculaire ou parallèle à c) déduite du déplacement du centre de la raie de résonance est égale à 66 ± 8 ppm à 1,3°K. Le signe de $\sigma_\perp - \sigma_{//}$ s'accorde avec une nature ionique marquée du composé. Quant à la raie de résonance elle-même (figure 10), elle diffère légèrement de la structure théorique à 4 raies de CH_3F rigide à cause des vibrations dans la cage, de la précision de l'alignement des cristaux (5°) et de la précision des données cristallographiques. Il faut cependant noter qu'à 77°K il y a déja mise en évidence de la rotation des molécules par l'identité des spectres en fonction de l'orientation des cristaux dans le champ.

10

11



H_0 parall. axe moléculaire



Dans le cas des clathrates de NF_3 et CF_3H l'alignement à basse température des molécules dans les cages est moins évident. On pense que la perpendiculaire au plan des trois fluors est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. Les données sont analysées par la comparaison des formes de raies et des moments de raies calculés en introduisant le déplacement chimique dans l'expression de l'Hamiltonien,

$$\text{Pour} \quad NF_3 \quad \sigma_{//} - \sigma_\perp = 390 \pm 60 \text{ ppm}$$

$$CHF_3 \quad \sigma_{//} - \sigma_\perp = 105 \pm 20 \text{ ppm}$$

est la moyenne des deux composantes du tenseur déplacement chimique perpendiculaire à la liaison du fluor (figure 11).

Si pour OHF_3 $\sigma_\alpha - \sigma_\gamma = 0$, pour NF_3 $\sigma_\alpha - \sigma_\gamma = 140,40$ ppm indiquant un écart à la symétrie uniaxiale de la liaison. Les résultats de l'anisotropie de déplacement sont d'autre part en accord avec la théorie des liaisons du fluor [45].

Dans un récent travail, Mc Tague [44] obtient, par accumulation de spectres, une structure pour le clathrate hydroquinone + CH_3OH, structure attribuée à la différence des déplacements chimiques des deux protons du méthanol. Dans le cas du clathrate hydroquinone + H_2S, la raie étroite (70 Hz) attribuée à la molécule encagée présente une structure lorentzienne en son centre avec des épaules accentuées. Mc Tague attribue cette faible largeur à la faible valeur moyenne du champ local causé, au centre de la cage, par le retournement des spins du réseau.

4 | Bibliographie

1 - W.F.K. WYNNE-JONES, A.R. ANDERSON, *Sté Chimie Physique*, C.R. 2ème réunion annuelle, 1952, 246.

2 - D.F. EVANS et R.E. RICHARDS, *Proc. Roy. Soc.*, 1954, 223, 238.

3 - J.H.V. DER WAALS, *Far. Soc. Disc.*, 1956, 52, 184.

4 - J.H.V. DER WAALS et J.C. PLATTEEUW, *Rec. Trav. Chim.*, 1956, 75, 912.

5 - L.A.K. STAVELEY, *Adv. in Chemistry*, 1963, 39, 218.

6 - W.C. CHILD Jr, *Quarterly Reviews*, 1964, 18, 321.

7 - J.H.V. DER WAALS et J.C. PLATTEEUW, *Adv. in Chemistry*, 1959, 2, 1

8 - N.G. PARSONAGE et L.A.R. STAVELEY, *Mol. Phys.*, 1959, 2, 212.

9 - N.R. GREY, N.G. PARSONAGE, L.A.K. STAVELEY, *Mol. Phys.*, 1961, 4, 153.

10 - N.G. PARSONAGE et L.A.K. STAVELEY, *Molecular Phys.*, 1960, 3, 59.

11 - N.R. GREY, L.A.K. STAVELEY, *Molecular Phys.*, 1963, 7, 83.

12 - K.S. PITZER et W.D. GWINN, *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 428.

13 - H. MEYER et T.A. SCOTT, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, 11, 215.

14 - L.V. COULTER, *Private Communication.*

15 - R.M. HEXTER et T.D. GOLDFARB, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1957, 4, 171.

16 - D.F. BALL et D.C. Mc KEAN, *Spectrochemica Acta*, 1962, 18, 933.

17 - M. DAVIES et W.C. CHILD Jr, *Spectrochemica Acta*, 1966, 21, 1195.

18 - S.J. ALLEN Jr, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44 n°1, 394.

19 - J.C. BURGEL, H. MEYER, P.L. RICHARDS, *J. Chem. Phys.*, 1965, 43 n°12, 4291.

20 - P.R. DAVIES, *Far. Soc. Disc.*, 99317, Sept. 1969.

21 - G. BARTEL, X. GERBAUX, A. HADNI, *Spectrochemica Acta*, 1970, 26 A, 1183.

22 - W.C. CHILD Jr, *Quarterly Reviews*, 1965, 321.

23 - J.S. DRYDEN et R.J. MEAKINS, *Nature*, 1952, 169, 324.

24 - J.S. DRYDEN, *Trans. Far. Soc.*, 1953, 49, 1333.

25 - M.L. BOIS, *D.E.S.*, Rennes, 1962.

26 - M. DAVIES, K. WILLIAMS, *Trans. Far. Soc.*, 1968, 542, 529.

27 - D.E. PALIN, H.M. POWELL, *J. Chem. Soc.*, 1948, 54.

28 - H.G. Mc ADIE, *Can. J. Chem.*, 1963, 41, 2137.

29 - H.G. Mc ADIE, *Can. J. Chem.*, 1966, 44, 1373.

30 - H. NAKAJIMA, *Proc. Intern. Symposium on Molecular Struct. and Spectroscopy*, 1962, D219, 1.

31 - V.H. BHATNAGAR et H. NAKAJIMA, *Chimie Analytique*, 1967, 49 n°4, 206.

32 - V.M. BHATNAGAR, *Chimie Analytique*, 1968, 50 n°2, 81.

33 - Z.M. ELSAFFAR, *Acta Crystallographica*, 1968, B24, 1131.

34 - T. MIYAMOTO, T. IWAMOTO, Y. SASAKI, *J. Mol. Spect.*, 1970, 35, 244.

35 - H. NAKAJIMA, V.M. BHATNAGAR, A.R.H. COLE, *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, 17, 1194.

36 - D.D. ELEY, M.J. HEY, K.F. CHEW, W. DERBYSHIRE, *Chem. Communication*, 1968, 23, 1474.

37 - C.A. Mc DOWELL, P. RAGHUNATHAN, *Molecular Phys.*, 1968, 15, 259.

38 - Y.A. MAJID, S.K. GARG, D.W. DAVIDSON, *Canad. J. Chem.*, 1969, 47, 4697.

39 - M.A. CHASSONNEAU, J. DUFOURCQ, B. LEMANCEAU, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1971, 273, 793.

40 - V.J. BHATNAGAR, H. NAKAJIMA, *Chem. and Ind.*, 1965, 2, 38.

41 - J.D. BELL et R.E. RICHARDS, *Trans. Far. Soc.*, 1969, 65 n°562, 2529.

42 - E. HUNT, H. MEYER, *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 353.

43 - A.B. HARRIS, E. HUNT, H. MEYER, *J. Chem. Phys.*, 1965, 42 n°8, 2251.

44 - J.P. Mc TAGUE, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50 n°1, 47.

45 - A. SAIKA, C.P. SLICHTER, *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 26.

46 - N. BAKER, A.J. FLOYD, J.F.W. Mc OMIE, G. POPE, A.S. WEAVING, J.H. CHILD, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2010.

47 - J.L. FLIPPEN, J. KARLE, I.L. KARLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3749.

5 - Etude par Résonance Magnétique Protonique (RMP) de quelques Clathrates d'Hydroquinone monocristallins

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1973, 9, 1247

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1973, n° 9, p. 1247

N° 165. — ÉTUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE PROTONIQUE (RMP) DE QUELQUES CLATHRATES D'HYDROQUINONE MONOCRISTALLINS (*),

par Philippe GRÉGOIRE, Jean GALLIER et Jean MEINNEL.

(Groupe de Physique Cristalline et Chimie Structurale, ERA au CNRS n° 15,
Université de Rennes, Avenue du Général-Leclerc, 35031 *Rennes-Cédex.)*

(*Manuscrit reçu le* 30.11.72.)

SOMMAIRE

L'étude en résonance magnétique protonique de plusieurs clathrates d'hydroquinone présentant des spectres à raies fines ($\sim 2.10^{-2}$ Gauss) a permis d'attribuer ces raies à du liquide piégé lors de la cristallisation dans des cavités de grandes dimensions ($\sim 1\mu$) ou adsorbé. La thermogravimétrie confirme ce résultat.

Les spectres des clathrates « purs » sont larges ($\sim$ 8 Gauss). Nous avons calculé leurs seconds moments pour diverses hypothèses de réorientation des molécules encagées. Ces résultats sont comparés aux mesures effectuées sur des échantillons monocristallins. On en déduit la dynamique de l'inclusion encagée.

SUMMARY

For several quinol clathrates showing thin lines spectra ($\sim 2.10^{-2}$ G) the protonic magnetic resonance studies allowed us to assign these lines to liquid trapped into big holes ($\sim 1\mu$) during crystallisation, or adsorbed on crystallites. Thermogravimetry confirms those results.

Spectra for « true » clathrates are broad ($\sim$ 8 G). For several reorientation assumptions about trapped molecules second moments were computed. Those results are compared with measurements on single crystals. The dynamics of trapped inclusion is deduced from them.

Introduction.

De nombreux clathrates sont des cristaux moléculaires constitués par des molécules à groupement oxhydrile (eau, hydroquinone, dianin, tri-*o*-thymotide...) liées entre elles par pont H — OH et formant des cages où peuvent être piégées des molécules plus petites.

L'étude des mouvements possibles des molécules encagées a suscité de nombreux travaux en spectroscopie hertzienne, IR, IR lointain et RMN. Elle se révèle délicate par suite de la difficulté de séparer les réponses de la cage et de l'encagé. En résonance protonique il est théoriquement possible de résoudre le problème en deutériant les cages si bien que le signal provient uniquement de l'encagé; cette technique, appliquée avec succès aux clathrates d'eau, n'a pu jusqu'ici être étendue à ceux d'hydroquinone (*), si bien qu'il subsiste dans leur cas une ambiguïté aboutissant à des interprétations divergentes où même contradictoires. Pour les divers clathrates le signal de résonance en large bande se compose généralement de deux raies superposées, plus ou moins bien différenciées, dont la plus étroite a été attribuée aux protons de l'encagé. Les largeurs de ces raies fines, variant très largement de quelques milligauss à plusieurs gauss suivant l'encagé, sont expliquées en faisant intervenir ou bien les mouvements de la molécule encagée, ou des phénomènes de diffusion ou encore une interaction très faible avec les protons de la cage.

Nous avons repris ce travail en insistant sur les points suivants :

— l'origine exacte de la raie fine,
— une évaluation aussi précise que possible de l'interaction cage-encagé,
— l'influence de la dimension de la molécule encagée, facteur qui semble prépondérant dans la formation des clathrates et dans la possibilité de réorientation de la molécule piégée.

Nous avons choisi comme inclusions le méthanol, l'acide formique et le cyanure de méthyle dont les clathrates ont déjà été étudiés par d'autres techniques et qui provoquent une déformation croissante de la cage.

I. — Préparation et analyse thermogravimétrique des échantillons.

1.1. — *Préparation.*

Les trois composés sont préparés par dissolution de l'hydroquinone dans le liquide dont on veut enclathrater les molécules, puis évaporation de l'excès de solvant. La recristallisation au préalable de l'hydroquinone dans l'eau augmente la grosseur et la transparence des cristaux obtenus par cette méthode.

Des monocristaux de grande taille ($3\times0,5\times0,5$ cm pour les clathrates de méthanol et d'acide formique et $1,5 \times 1,5 \times 0,5$ cm pour le clathrate d'acétonitrile) ont pu être également préparés par abaisse-

(*) Cet article constitue une partie de la thèse de doctorat d'état soutenu par M. P. GRÉGOIRE le 23 Juin 1973. Réf. CNRS AO 8706.

(*) Mc TAGUE [6] fait état de la deutériation des cycles aromatiques du clathrate d'hydroquinone et de méthanol.

ment très lent (plusieurs semaines) de la température d'une solution saturée maintenue en agitation.

Les cristaux sont séchés sur papier filtre pendant plusieurs heures après avoir été retirés de leur solution mère.

Les monocristaux de clathrates ont tous le même aspect. Ce sont des prismes à section hexagonale et extrémités pyramidales. La croissance se fait selon l'axe $\vec{c}$ du système hexagonal ($\vec{c} = 5{,}56$ Å pour HQ + CH_3OH; 5,66 Å pour HQ + HCOOH et 6,25 Å pour HQ + CH_3CN). Dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance, l'axe $\vec{a}$ se trouve à 30° de l'arête naturelle (16 < a < 16,6 Å) [1, 2, 3] (fig. 1).

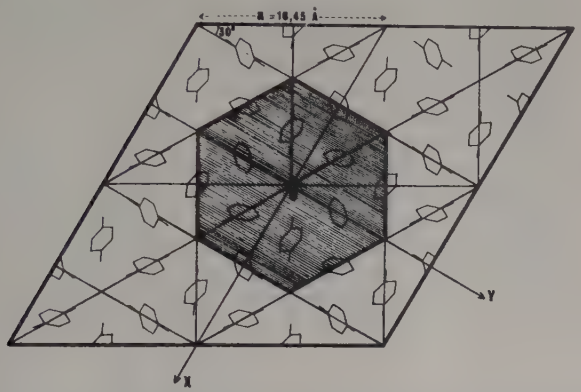


Fig. 1. — Projection dans le plan 001 de 4 mailles du réseau cristallin hexagonal de clathrate d'hydroquinone et d'acide formique (a = 16,45 Å). La partie hachurée représente la section normale à l'axe $\vec{c}$ d'un monocristal. Les axes OX et OY correspondent à ceux des figures 12 et 13.

1.2. — *Détermination du pourcentage de remplissage des cages.*

a) Méthodes.

La structure dite d'hydroquinone β (qui correspond à celle des clathrates) possède une cage pour trois molécules d'hydroquinone. Toutes ces cages ne sont pas occupées par une molécule d'inclusion.

Nous avons effectué la détermination du coefficient de remplissage des cages par thermogravimétrie et, pour le clathrate d'hydroquinone + acide formique, également par dosage de l'acide. Nous avons aussi essayé un dosage chromatographique en phase gazeuse mais ses résultats sont trop peu précis pour être utilisables.

L'acide formique est un acide moyen de pk 3,75, tandis que l'hydroquinone présente des propriétés acides faibles (pk 10,35). On dose l'acide avec de la soude N/10. En tenant compte de la variation de volume apportée par la soude, on trouve qu'il faut ajouter la base jusqu'à obtenir un pH compris entre 5 et 7. La précision de cette méthode est meilleure que 5 %.

Les mesures en analyse thermogravimétrique sont effectuées avec un thermoanalyseur de marque METTLER permettant d'apprécier des pertes de masse inférieures à 1 mg. L'allure de la courbe de la perte de poids nous montre que le départ de l'inclusion se fait en deux stades. Pour la température la plus basse θ_1, il y a une première perte, a, intéressant une faible fraction de la masse incluse, puis pour une température plus élevée θ_2 une seconde perte, b, mettant en jeu la fraction la plus importante. Au-delà de 140-150 °C se produit le départ de l'hydroquinone. La sublimation du réseau est achevée vers 170 °C (température de fusion de l'hydroquinone : 172 °C). La précision de cette méthode est bonne; elle est seulement limitée par le fait qu'aux températures voisines de 140 °C, la perte de poids a deux causes : le départ des dernières molécules incluses mais aussi d'un peu d'hydroquinone. Le phénomène qui nous intéresse est cependant suffisamment net pour que les incertitudes sur les mesures ne dépassent pas 5 %.

b) Résultats.

Clathrate HQ + CH_3OH.

Le premier phénomène (fig. 2a) se produit entre 65 et 85° environ et met en jeu 5 à 10 % des molécules incluses; il disparaît avec les échantillons qui ont subi une pulvérisation fine.

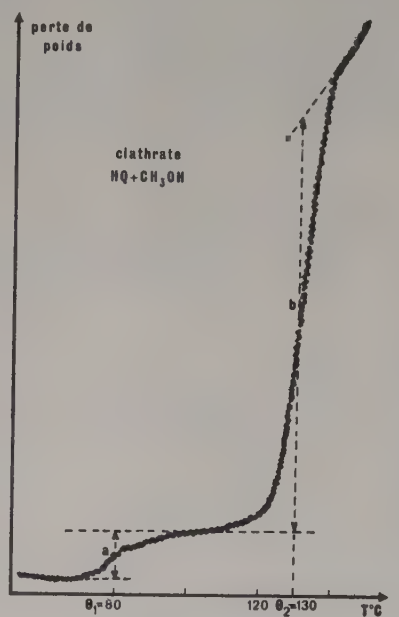


Fig. 2a. — Thermogramme du clathrate HQ + CH_3OH.

Le second phénomène se passe entre 110 et 140 °C et intéresse 85 % à 95 % de l'inclusion. La pulvérisation au mortier ne provoque aucune diminution de ce pourcentage.

Le pourcentage global est très élevé, même sur des échantillons âgés de plusieurs années, voisin de 100 % ou très légèrement supérieur à 100 % chez l'un d'entre eux.

Les molécules qui partent entre 110 et 140 °C sont assez fortement liées au réseau d'hydroquinone puisque leur départ précède de peu le début de la décomposition du réseau lui-même. Ce sont les molécules encagées; elles constituent l'essentiel de l'inclusion. Ce phénomène a déjà été observé par analyse thermique différentielle (ATD), la température du maximum de l'effet thermique relevée par Mc ADIE [4] étant de 122 °C pour cette inclusion.

La fraction d'inclusion dont le départ commence à 65° correspond à des molécules faiblement liées au réseau. La température d'ébullition du méthanol liquide 64,96 °C sous la pression atmosphérique marque sensiblement le début du phénomène de

départ. Ces molécules sont vraisemblablement dispersées dans les défauts du cristal.

La pulvérisation en grains fins ne devrait pas provoquer une perte aussi importante de l'inclusion si elle était uniquement encagée. Le calcul simple suivant le montre. Le cristal est un cube d'arête « a ». Il est broyé en N grains cubiques d'arête « b ». La surface de l'échantillon passe de $6a^2$ à $6Nb^2$ ($= 6a^3/b$ puisque $Nb^3 = a^3$). La surface est multipliée par un facteur a/b important. Si la profondeur de décomposition est « c », il y a décomposition d'un volume $\frac{6a^3}{b}c$, c'est-à-dire de la fraction $\frac{6}{b}c$ du volume initial. Avec $c = 10$ Å (dimension moyenne d'une maille du réseau) et $b = 10\mu$, $6c/b = 6.10^{-4}$ ce qui est négligeable. Il n'y a donc pas de perte sensible de l'inclusion encagée par pulvérisation. C'est bien ce que l'on observe. Par contre, la décomposition devient totale si c est compris entre 1 et 2μ. C'est donc de cette dimension que sont les défauts, dans la masse, qui enserrent l'inclusion de la première phase puisque celle-ci disparaît par pulvérisation.

Le pourcentage total de remplissage reste constant dans le temps; on n'a mesuré aucune perte sensible d'inclusion sur des cristaux ou des poudres à plusieurs mois d'intervalle. Ce clathrate est très stable; on sait que la cage d'hydroquinone est assez peu déformée par la molécule de méthanol ([1]).

Clathrate HQ + CH_3CN.

La perte de l'inclusion se produit entre 80 et 105 °C, en une seule fois (fig. 2*b*). Nous n'avons pu mettre en évidence un départ en deux étapes comme pour le clathrate de méthanol, ce qui n'implique pas qu'il n'y ait pas deux formes d'inclusion différentes, une forme encagée et une forme beaucoup moins liée au réseau d'hydroquinone; il se peut en effet que les deux pertes soient confondues puisqu'elles se produisent autour de la même température 80 °C, à la fois température d'ébullition sous pression normale du CH_3CN et température du départ de l'encagé observée par ATD ([4]). Cependant la pulvérisation au mortier ne produit aucune baisse sensible du coefficient de remplissage; il semblerait donc que toute l'inclusion soit sous forme encagée.

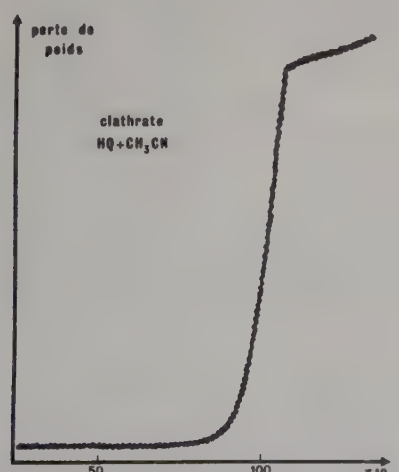


Fig. 2*b*. — Thermogramme du clathrate HQ + CH_3CN.

A la différence du méthanol, il n'y a pas de stabilité de l'inclusion encagée : le degré de remplissage, élevé sur des échantillons nouvellement formés — 80 à 90 % — diminue régulièrement dans le temps pour devenir pratiquement nul au bout d'un an environ. Cette évolution est nettement plus rapide sur le matériau finement pulvérisé; ainsi pour un échantillon cristallin le pourcentage baisse de 85 à 53 % en trois mois alors que sur un échantillon en poudre fine, on note une baisse de 80 à 58 % en 15 jours.

On observe à l'œil cette décomposition qui débute en surface pour gagner tout l'échantillon; un cristal, de transparent, devient vite opaque et pulvérulent (blanc). Cette disparition progressive de l'encagé est due à la décomposition du réseau d'hydroquinone rendu peu stable par suite de la déformation des cages (allongement selon l'axe $\vec{c}$) produite elle-même par la grosse taille de la molécule de CH_3CN. Il faut d'ailleurs noter que, sur la courbe d'analyse thermique, le début de la décomposition du réseau a lieu dès 125-130 °C pour ce clathrate.

Nous verrons en RMN qu'il existe aussi, comme pour CH_3OH, une deuxième forme d'inclusion. Cette dernière est très peu stable et son départ est rapide (en quelques jours) si bien qu'il n'est pas étonnant que nous n'ayons pu la mettre en évidence sur les échantillons âgés de plusieurs semaines utilisés en thermogravimétrie.

Clathrate HQ + HCOOH.

Bien que moins net qu'avec CH_3OH, le départ en deux étapes de l'inclusion est visible sur le diagramme thermique (fig. 2*c*).

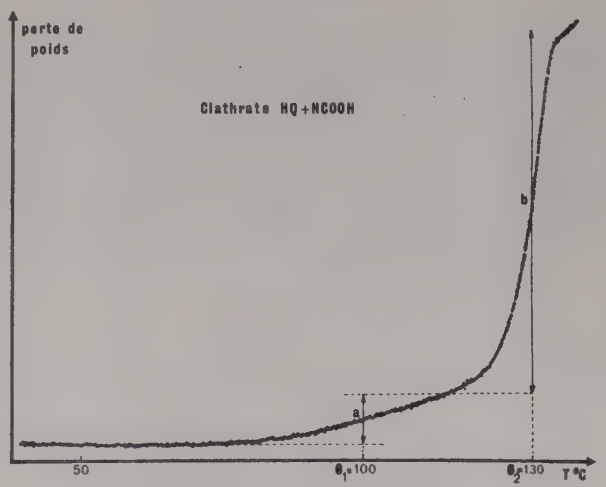


Fig. 2*c*. — Thermogramme du clathrate HQ + HCOOH.

La perte de masse débute, suivant les échantillons, entre 70 et 90 °C et se poursuit à la même vitesse jusque vers 100-115 °C puis elle augmente beaucoup plus vite entre 115 et 145 °C environ; on n'a pas observé, excepté pour un échantillon, de palier séparant les deux types de pertes mais seulement trois changements de pente assez brusques, vers 80, 115 °C et enfin 145 °C. Au-delà de cette température s'accélère la décomposition du réseau d'hydroquinone. Il est évidemment plus difficile ici de mesurer les pourcentages respectifs d'inclusion relevant des deux phénomènes. Si on prend comme valeurs le double des pertes observées aux températures moyennes des deux processus, c'est-à-dire à 100 °C et à 130 °C, on observe que la forme d'inclu-

sion qui part en premier, au voisinage de 100 °C, est en quantité faible, variable suivant nos échantillons entre 2 et 12 %, tandis que l'autre forme d'inclusion, celle qui s'échappe vers 130 °C, a un degré de remplissage élevé, de l'ordre de 60 à 80 %.

Comme pour le clathrate HQ + CH_3OH, l'inclusion la plus fortement liée au réseau cristallin est constituée par les molécules d'acide formique encagées alors que celle qui part autour de 100 °C correspond à des molécules plus libres, non encagées, disposées dans des larges défauts du réseau ou absorbées en surface. Il peut paraître anormal que les molécules non encagées d'acide formique puissent quitter le réseau à une température inférieure à la température d'ébullition de HCOOH (sous pression atmosphérique, $\theta_{eb} = 100°4$ C); mais la température d'ébullition du liquide est liée à la rupture de nombreuses associations de molécules et rien n'indique que dans ces défauts le degré d'association soit le même ([5]). Le pourcentage d'inclusion global, fourni par les deux méthodes (thermogravimétrie et dosage d'acidité) est élevé sur des échantillons récents, compris entre 80 et 100 %. Il diminue lentement au cours du temps sur les échantillons finement pulvérisés tandis qu'il reste à peu près constant chez les échantillons cristallins. On observe corrélativement une légère décomposition à l'œil : apparition de trainées blanches en surface mais qui ne migrent pas vers l'intérieur.

La pulvérisation au mortier modifie l'allure du thermogramme : les premier et dernier changements de pente deviennent moins nets; il ne subsiste pratiquement qu'un seul coude dont la courbure, peu prononcée, s'étale largement autour de 100 °C. Ces différences peuvent s'expliquer d'un côté par la disparition de l'inclusion non encagée, de l'autre par la réduction de la température du début de décomposition du réseau d'hydroquinone (ce dernier phénomène est aussi visible avec les autres clathrates et doit être lié à la moins grande stabilité du réseau par suite de la pulvérisation).

c) Conclusion de l'analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermogravimétrique a mis en évidence que dans nos échantillons l'inclusion pouvait exister sous deux formes : l'une prépondérante, correspond à des molécules disposées réellement dans les cages du réseau d'hydroquinone, à raison d'une molécule par cage, l'autre correspond à des molécules non encagées, beaucoup plus libres.

Des différences notables sont apparues entre les trois composés. Le clathrate d'hydroquinone et de méthanol est très stable. On n'observe chez lui aucune décomposition, même sur des échantillons en grains. Le pourcentage d'inclusion reste constant. Par contre, la pulvérisation très fine provoque le départ de l'inclusion non encagée, qui serait piégée dans des cavités de grandes dimensions ($\sim 1\mu$) ou adsorbée.

Le clathrate d'hydroquinone et de cyanure de méthyle est peu stable. La décomposition débute en surface pour gagner l'intérieur de l'échantillon. Sur des échantillons assez vieux — 1 an environ — il ne subsiste plus d'inclusion. Il ne semble pas qu'il y ait d'inclusion « libre » après une durée très courte (quelques jours).

Le clathrate d'hydroquinone et d'acide formique est de stabilité intermédiaire entre les deux clathrates précédents. La décomposition reste localisée en surface pour les échantillons cristallins et n'est notable que sur le produit pulvérisé. Les molécules incluses non encagées doivent être situées dans les défauts du réseau cristallin ou adsorbées.

2. — Étude expérimentale en résonance magnétique protonique.

2.1. — *Appareillage utilisé.*

Les spectres « large bande » sont fournis par un spectromètre Trub Tauber KIS 25 à 25 MHz (champ = 5 975 gauss).

Les spectres « haute résolution », par les spectromètres Jéol JNH 4 H — 100 à 100 MHz (champ = 23 490 gauss) et Jéol 60 MHz (14 100 gauss).

La température de l'échantillon est réglée par un courant d'azote refroidi dans l'air liquide (Trub Tauber) ou par l'air froid provenant de la vaporisation d'une réserve d'air liquide dans laquelle plonge une résistance chauffante (Jéol). La température est repérée à l'aide d'un thermocouple et stabilisée à moins de 1° près.

2.2. — *Allure générale des spectres. Spectres à large bande obtenus avec une modulation importante.*

a) Sur échantillons polycristallins.

Les trois clathrates ne sont pas réduits en poudre fine à cause de la décomposition accélérée par pulvérisation observée avec HQ + CH_3CN. L'échantillon appelé « poudre » est en réalité un ensemble de petits cristaux dont les dimensions sont de l'ordre du demi-millimètre. Sur la figure 3 sont représentés les spectres à différentes températures du clathrate HQ + CH_3OH (courbes dérivées de la courbe d'absorption) : ils comportent une raie centrale très fine et une raie large d'environ 8 Gauss.

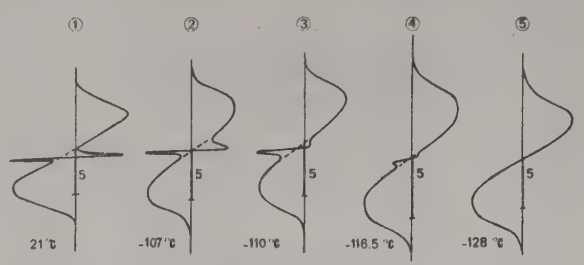


Fig. 3. — Spectre du clathrate HQ + CH_3OH à diverses températures.

Les courbes précédentes correspondent à une amplitude du champ de modulation (30 Hz) de 0,4 Gauss ce qui est correct pour la composante large du spectre mais trop fort pour indiquer la forme et la largeur de la composante fine. Cette structure de raie à deux composantes, une large et une fine, a déjà été signalée ([6]). Dans la partie large il y a sûrement le spectre de résonance des protons du réseau rigide d'hydroquinone tandis que la partie étroite a pu être attribuée par Mac Tague aux molécules encagées ([6]).

Les caractéristiques de la raie large du spectre

sont pratiquement invariables lorsque la température décroît.

Elles sont résumées dans le tableau suivant: Partie large du spectre:

	ΔH (20 °C)(G)	ΔH (— 120 °C)(G)	ΔH² (20 °C)(G²)
	—	—	—
HQ + CH_3OH ...	8 ± 0,5	8 ± 0,5	8 ± 0,3
HQ + CH_3CN	9,5 ± 0,5	9,5 ± 0,5	9,3 ± 0,2
HQ + HCOOH ...	8,9 ± 0,3	8,9 ± 0,3	8 ± 0,3

La composante fine est très peu intense chez le clathrate d'hydroquinone et de cyanure de méthyle et n'existe que sur les échantillons nouvellement formés pour disparaître après quelques jours alors qu'il reste la majeure partie des molécules enclathratées.

Nous avons modifié les conditions de la détection pour les adapter à l'examen de la composante fine. L'amplitude du champ de détection des flancs de la raie est abaissée à 20 milligauss. Avec une modulation aussi faible, la composante large n'est plus détectée. On observe une raie fine, non structurée sauf pour certains échantillons de HQ + HCOOH (fig. 4). Quand on abaisse la température, elle disparaît vers:

— 120° pour HQ + CH_3OH — 60° pour HQ + CH_3CN
— 80° pour HQ + HCOOH.

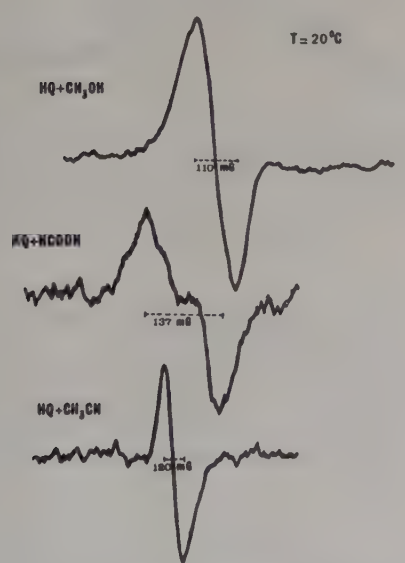


Fig. 4. — Raie fine observée par la technique large bande sur les 3 clathrates étudiés.

Sa largeur est voisine de 110 mG à 20 °C et ne varie guère en fonction de la température. Son second moment est, à température ambiante, d'environ 10^{-2} G^2. Cette étude ne peut donner qu'un ordre de grandeur (limite supérieure) des caractéristiques de cette raie fine, car la modulation du champ détecteur reste encore trop grande; elle permet cependant de prévoir sa détection par la technique haute résolution déjà utilisée par Mac Tague [6].

b) Sur monocristaux.

La raie fine est présente sur la plupart des échantillons et sera analysée par la technique haute résolution. Quant à la raie large, nous donnons sur les figures 18, 19 et 20, la variation du second moment S_2 de la raie en fonction de l'orientation du champ extérieur H_0 par rapport aux axes du cristal.

Nous discuterons plus loin ces résultats en détail. Remarquons simplement que S_2 conserve une même valeur, pour les trois clathrates, sur des échantillons pour lesquels le champ balaie le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. Cet axe est axe de symétrie, non seulement pour le réseau, mais aussi pour les mouvements éventuels de réorientation des molécules encagées.

2.3. — *Étude de la « raie fine » en haute résolution sur des échantillons polycristallins et sur des monocristaux.*

a) Étude expérimentale.

Clathrate d'hydroquinone et méthanol.

Lorsqu'on atteint une résolution inférieure à 10^{-7}, on obtient les résultats suivants:

— Le spectre obtenu avec une « poudre » ou un monocristal est sensiblement le même, il possède deux raies de même forme, celle de plus haute fréquence étant la plus intense (fig. 5). Une troisième raie, très faible, est parfois visible sur le spectre de la poudre. Elle correspond vraisemblablement à de l'eau adsorbée ou piégée dans quelques cavités [5, 7]. Cette raie n'est plus visible au-dessous de 0 °C.

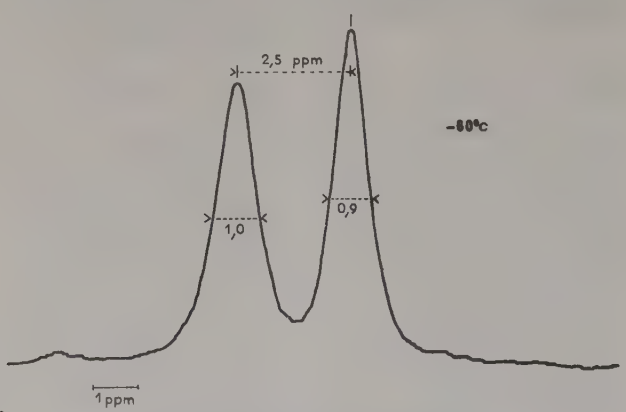


Fig. 5. — Spectre haute résolution d'un échantillon monocristallin de clathrate HQ + CH_3OH à — 60 °C.

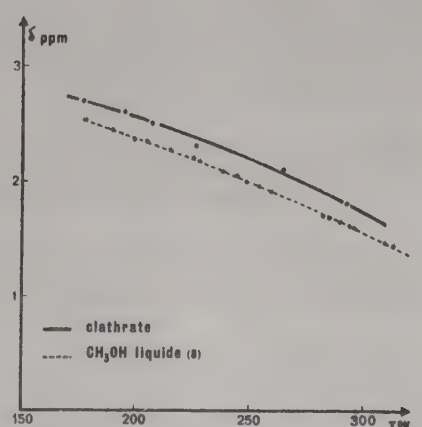


Fig. 6. — Variation en fonction de la température de la distance séparant les 2 raies des spectres haute résolution du clathrate d'hydroquinone et de méthanol (———) et du méthanol liquide pur [8] (— — —).

— La distance entre les deux pics varie avec la température (fig. 6) et passe de 1,8 à 2,7 ppm, quand θ s'abaisse de + 20° à — 95 °C; cette distance interpics, en ppm ne dépend pas du champ H_0 appliqué, comme nous avons pu le constater en utilisant un spectromètre de 60 MHz au lieu de 100 MHz (1 ppm correspond à 24 mG à 100 MHz et à 14,1 mG à 60 MHz).

— Le spectre d'un échantillon cristallin de forme allongée selon un axe perpendiculaire à $\vec{c}$ est très semblable à celui d'un échantillon dont l'axe est parallèle à $\vec{c}$, ce qui indique l'absence d'influence de la position du champ extérieur $\vec{H}_0$ par rapport à l'axe $\vec{c}$ de symétrie du réseau (fig. 7).

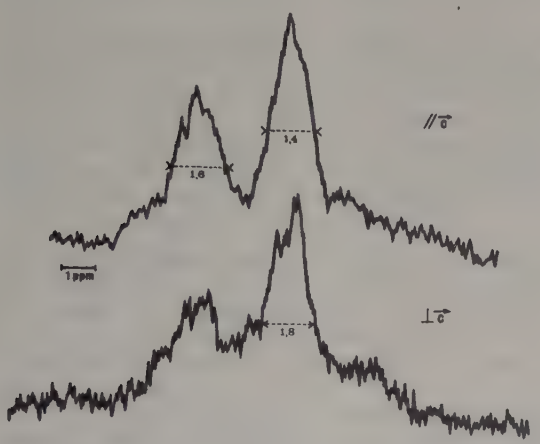


Fig. 7. — Spectres haute résolution d'échantillons monocristallins de clathrate d'hydroquinone et de méthanol dont la grande dimension, située perpendiculairement au champ magnétique externe $\vec{H}_0$, est: soit parallèle, soit perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ du réseau.

— La largeur à mi-hauteur est sensiblement la même pour chaque raie; elle ne dépend pas de la température entre + 20 et — 95 °C ni du champ H_0. Elle est plus grande pour les monocristaux taillés perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ (largeur moyenne 1,80 ppm) que pour les monocristaux taillés parallèlement à $\vec{c}$ ou pour les « poudres » (largeur moyenne 0,60 à 1,00 ppm).

— Enfin, la structure de chacune des raies et leur largeur varient, pour un échantillon monocristallin, avec l'orientation du champ H_0 et également avec la forme de la section de l'échantillon. Ainsi un échantillon en forme de batonnet à section circulaire ne présente aucune variation de la structure des raies quand on l'a tourné autour de son axe dans le champ H_0 alors que le comportement d'un échantillon à section carrée ou rectangulaire est bien différent (fig. 8).

Il apparaît une « modulation » très importante et identique de chacune des raies, qui se déplace par rapport au maximum de la raie quand on modifie l'orientation de l'échantillon dans le champ; il s'ensuit une augmentation de la largeur des raies qui peut doubler pour certaines positions. La symétrie de cette modulation est égale à 180°.

— Au-delà de — 95 °C, le spectre s'élargit pour devenir inobservable au-dessous de — 115 °C.

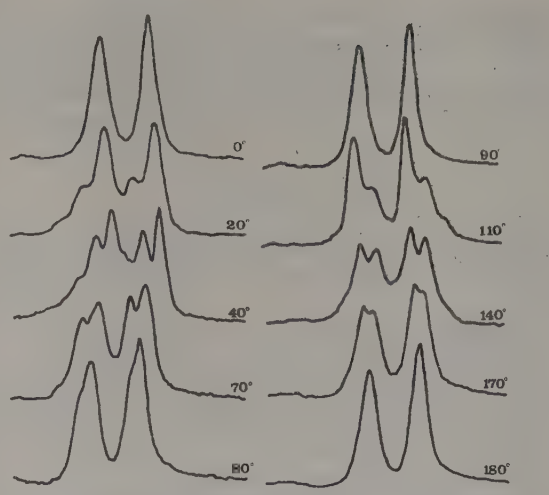


Fig. 8. — Aspect des raies du spectre haute résolution d'un échantillon monocristallin à section carrée 2 × 1 mm de clathrate d'hydroquinone + méthanol en fonction de l'orientation azimuthale du champ H_0.

b) Clathrate d'hydroquinone et de cyanure de méthyle.

Le spectre présente une seule raie large (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 5 ppm ou 120 mG) qui ne s'observe que sur des cristaux nouvellement formés (quelques jours). Pour des échantillons datant de plusieurs semaines, il est impossible d'obtenir un spectre haute résolution.

c) Clathrate d'hydroquinone et d'acide formique.

Les spectres diffèrent notablement les uns des autres suivant les échantillons. Ils peuvent malgré tout se ramener à une raie large (3 à 4 ppm), très fortement modulée; la position et l'intensité de ces modulations varient quand on modifie l'orientation de l'échantillon monocristallin dans le champ externe. On peut aussi penser qu'il s'agit de deux ou plusieurs raies distinctes (et non de la modulation d'une raie unique) dont les pics sont séparés par 2 à 4 ppm.

Les spectres obtenus à 60 MHz sont identiques à ceux obtenus à 100 MHz pour un même échantillon. On n'observe pas de différence entre le spectre d'un cristal taillé parallèlement à l'axe $\vec{c}$ avec celui d'un cristal taillé perpendiculairement à $\vec{c}$ ou avec celui d'une « poudre » si ces échantillons ont même origine.

Quand on abaisse la température, le spectre ne subit aucune modification entre + 20 °C et — 50 °C environ, puis s'élargit, diminue en intensité pour disparaître entre — 60 et — 80° suivant les échantillons.

Pour les deux clathrates d'acide formique et de méthanol on observe la disparition du spectre haute résolution après pulvérisation.

d) Analyse et origine de la raie fine.

L'étude expérimentale fait apparaître plusieurs points essentiels:

— L'identité des spectres à 60 et 100 MHz — même allure, même largeur de raies et même distance inter-raies en ppm — pour un même échantillon indique que le déplacement chimique est le principal responsable de la structure fine.

— Le spectre du clathrate de CH_3OH est quasi identique à celui du méthanol liquide pur où les

deux raies représentent la résonance du proton du groupement OH, pour la première raie, et des protons du groupement CH_3 pour la seconde, plus intense (rapport d'intensité 1/3). Les raies du clathrate sont simplement plus larges et possèdent une structure qui dépend de l'orientation dans le champ H_0; nous expliquons ces différences avec le liquide par l'influence de la forme de la section de l'échantillon cristallin due au diamagnétisme macroscopique de la substance (voir en Annexe).

— La variation en fonction de la température de l'écart entre les deux raies du clathrate de méthanol est très voisine (fig. 6) de celle observée sur le CH_3OH liquide par Van Geet ([8]) où elle est due au déplacement de la raie du groupement OH, traduisant l'augmentation du degré d'association des molécules de méthanol quand la température décroît ([9]).

— La disparition du spectre haute résolution des clathrates de CH_3OH et de HCOOH après pulvérisation doit être reliée à la disparition simultanée de l'inclusion non encagée mise en évidence lors de l'analyse thermogravimétrique; de même l'absence de spectre sur des échantillons peu récents de clathrate de CH_3CN correspond à l'absence d'inclusion observée sur les thermogrammes de ce composé.

Tous ces résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer qu'en attribuant le spectre fin aux molécules incluses non encagées.

De plus, ils permettent de situer plus précisément que l'analyse thermogravimétrique, l'inclusion responsable du spectre.

Dans le cas du clathrate de méthanol, l'identité des raies du clathrate et du liquide, ainsi que l'étude faite en annexe, s'accordent avec des défauts de taille bien supérieure à celle de la molécule (de l'ordre du micron d'après le paragraphe 1.2 *b*) régulièrement dispersés dans tout le volume de l'échantillon.

Dans le cas du clathrate de cyanure de méthyle, la largeur de la raie et sa disparition rapide s'accordent plutôt avec une répartition en surface de l'inclusion (un échantillon liquide de forme annulaire présente en effet un spectre large; voir en annexe).

Enfin, dans le cas du clathrate d'acide formique, la conclusion est moins nette mais le fait que l'allure du spectre dépende essentiellement de l'origine de l'échantillon peut s'expliquer en supposant que les molécules incluses sont situées dans des défauts dont la forme, l'orientation et la répartition en surface et dans le volume ne sont pas régulières mais varient fortement dans un même échantillon et suivant l'échantillon.

Remarque. — La prise des spectres haute résolution dans le cas du clathrate de méthanol nécessite un champ BF H_1 faible pour éviter la saturation du signal.

En effet, en opérant avec un champ H_1 constant sur toute la gamme de températures (+ 20° à — 100 °C), la saturation déforme complètement le spectre aux températures les plus élevées (au-dessus de — 60 °C) et a pour conséquence d'inverser le rapport des amplitudes des deux raies, la deuxième devenant plus faible que la première. Ce n'est qu'en diminuant la valeur de H_1 que l'on retrouve un spectre correct.

La cause de ce phénomène est la différence des valeurs des temps de relaxation spin-réseau T_1 pour les protons des groupements CH_3 et OH; Krynicki et Powles ([10]), sur le liquide CH_3OH, ont mesuré les T_1 des protons des deux groupements et ont trouvé qu'à toute température entre — 100 °C et + 20 °C, on avait $T_{1CH_3} \equiv 1{,}5\ T_{1OH}$.

Le maximum d'une raie de résonance en absorption est proportionnel à :

$$\frac{\chi_0 H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

où γ est le rapport gyromagnétique du proton et T_2 le temps de relaxation spin-spin, voisin de T_1 pour un liquide.

$(1 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2)^{-1}$ est le facteur de saturation. Quand il est égal à 1/2, l'amplitude de la raie passe par un maximum. D'après les résultats de Krynicki et Powles et en supposant que les constantes T_1 et T_2 restent, pour le clathrate, sensiblement égales à celles du méthanol, on doit obtenir ce maximum pour la raie correspondant aux protons du CH_3 pour un champ H_1 environ 1,5 fois plus faible que pour la raie du proton du groupe OH. C'est ce que l'on obtient expérimentalement (fig. 9). Le maximum est atteint pour une atténuation de 28 *d*B dans le premier cas et de 24 à 25 *d*B dans le second soit un rapport de 1,58.

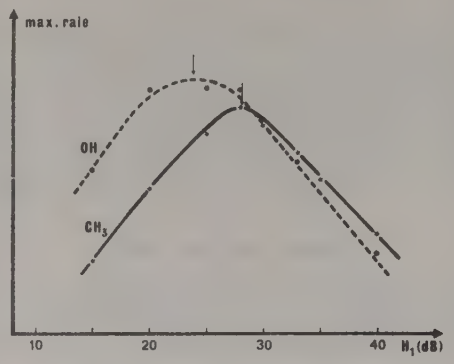


Fig. 9. — Étude en fonction de l'amplitude H_1 du champ radiofréquence de la hauteur des raies du spectre haute résolution du clathrate d'hydroquinone et de méthanol.

Étant donné que T_1 diminue lorsque la température décroit, la saturation intervient pour des champs radiofréquences plus faibles dans la région haute que dans la région basse de la plage de températures. Ceci explique le « renversement » apparent des intensités dans le spectre.

Cette assimilation des constantes du clathrate à celles du liquide, qui permet de rendre compte convenablement du phénomène de saturation observé, se comprend aisément selon notre thèse attribuant les raies « fines » à des inclusions de méthanol piégé dans les défauts du réseau cristallin.

3. — Calcul des caractéristiques du spectre propre des clathrates.

La raie fine ne peut rien nous apprendre sur les mouvements de la molécule encagée puisqu'elle est produite par du liquide inclus. Il est nécessaire de revenir au spectre large bande et d'analyser la raie large, propre au clathrate, afin de voir dans quelle mesure l'encagé y contribue. Nous allons donc essayer de prévoir aussi précisément que possible les valeurs

des diverses contributions (de l'encagé, interaction cage-encagé, du réseau) aux caractéristiques du spectre (second moment et largeur) à partir d'hypothèses sur la nature du mouvement de la molécule encagée et en déduire des spectres calculés qui tiennent compte de ce mouvement pour, ensuite, les comparer aux spectres expérimentaux.

3.1. — *Contributions au moment des raies.*

Les données cristallographiques sont dues à Palin et Powell [2]. La cage d'hydroquinone étant déformée par la molécule, il est nécessaire d'introduire dans le calcul des positions des protons un paramètre en tenant compte.

La figure 10 montre le paramètre ω de déformation choisi. Les deux hexagones supérieur et inférieur sont les cycles formés par les groupes de 6 oxygènes et sont reliés entre eux par un cycle benzénique.

$l = 5{,}5$ Å
$b = 2{,}75$ Å

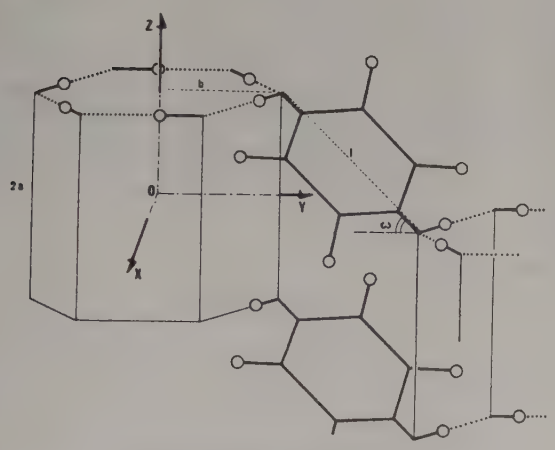


Fig. 10. — Réseau d'hydroquinone.

Le prisme hexagonal représenté à gauche de la figure 10 a pour hauteur $2a$, hauteur de la cage. Les cycles benzéniques qui forment les parois partent de chaque oxygène situé au sommet de l'hexagone. Ils sont dirigés alternativement vers le bas ou vers le haut et leur inclinaison par rapport au plan vertical passant par leur axe est de 45°.

La hauteur $2a$ de la cage est telle que : $\frac{4a}{3} = l \sin \omega$.

Pour les trois clathrates considérés les valeurs de ω sont :

CH_3OH : 42,5° HCOOH : 43,5° CG_3CN : 48,5°

Les valeurs des paramètres sont (en Å) :

	a_0	c_0
CH_3OH	16,59	5,56
HCOOH	16,45	5,66
CH_3CN	15,98	6,25

L'examen de la disposition de la structure montre qu'il existe en propre trois molécules d'hydroquinone pour une cage. Pour pouvoir calculer la contribution du réseau au second moment, il est nécessaire de connaître les positions des protons appartenant à toutes les cages adjacentes.

Sur la figure 11 est schématisée la projection sur le plan 001 des hexagones jonctions des oxygènes et la projection des axes des cycles benzéniques formant les parois. Les parties larges des traits correspondent aux parties hautes. L'hexagone central est la projection de 4 cycles et les autres hexagones la projection de 3 cycles. La cage centrale considérée est celle qui se trouve entre les deux hexagones les plus proches du centre (ils apparaissent superposés en projection).

La programmation des données de 252 protons considérés (ceux de la cage centrale et des 6 cages adjacentes) a été obtenue sur ordinateur IBM 1620 pour les trois composés.

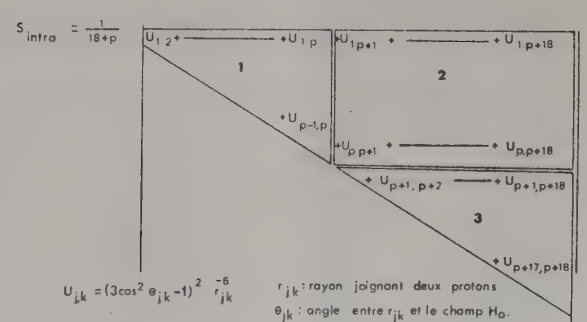
A titre indicatif, si l'on considère arbitrairement une cage comme formée des 12 protons liés aux oxygènes et des 24 protons latéraux des 6 cycles les plus proches du centre, les distances des protons au centre de la cage sont :

(cas de CH_3OH) encagé	6 à 3,28 Å
	12 à 3,68 Å
	6 à 5,01 Å
	6 à 5,87 Å
	6 à 6,98 Å

Il est difficile dans ces conditions d'attribuer à la cage une forme sphérique. Les protons les plus éloignés sont à 13,48 Å du centre de la cage centrale et donneront des interactions dipolaires très faibles avec les protons voisins du centre. Le choix de ces 15 cages est cependant guidé par le désir de conserver une partie de la symétrie du cristal.

3.1.1. — *Second moment global.*

La stœchiométrie cage-encagé étant de 3 molécules d'hydroquinone (18 protons) pour 1 molécule encagée (p protons), le second moment est :



En numérotant 1 à p les protons de la molécule encagée nous retrouvons dans cette expression :

— l'interaction de l'encagé seul : triangle 1,
— l'interaction cage-encagé : rectangle 2,
— l'interaction de la cage seule : triangle 3.

Puisque :

$$\frac{1}{N}\sum_{j>k} U_{jk} = \frac{1}{2}\sum_{k} U_{jk}\{11\}$$

$$S_{inter} = \frac{1}{2(18+p)}\Sigma U_{1,x} + \Sigma U_{2,x} + \Sigma U_{3,x} + \cdots + \Sigma U_{p+18,x}$$

x étant étendu aux 252 protons des cages adjacentes à l'exception de la cage centrale.

3.1.2. — *Contribution du réseau.*

Si l'on cherche seulement la contribution du réseau, on peut donc écrire :

$$\frac{1}{2(18+p)}\begin{vmatrix} + & 0 & + U_{p+1,\,p+2} + \cdots & + U_{p+1,\,p+18} + \Sigma U_{p+1,\,\infty} \\ + U_{p+2,\,p+1} + & 0 & + U_{p+2,\,p+2} + \cdots & + U_{p+2,\,p+18} + \Sigma U_{p+2,\,\infty} \\ + U_{p+18,\,p+1} + & \cdots & + U_{p+18,\,p+17} + & 0 \quad + \Sigma U_{p+18,\,\infty} \end{vmatrix}$$

Les 18 protons pris pour la cage sont les plus proches du centre qui conservent au dispositif la symétrie d'ordre 3 autour de Oz plus la symétrie par rapport au centre (6 protons des 2 hexagones extrêmes et les 12 plus proches des 6 cycles benzéniques partant dans la direction de la cage à partir des sommets).

Pour les 3 clathrates considérés, la contribution du réseau seul au second moment est représentée dans le tableau I. Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII 10070.

Remarque 1. — En ramenant au même nombre de protons, soit 18, les contributions précédentes, c'est-à-dire en les multipliant par le facteur 22/18 pour CH_3OH; 21/18 pour CH_3CN; 20/18 pour HCOOH, on peut juger de l'influence de la déformation du réseau sur la valeur de son second moment. Elle est appréciable au voisinage des valeurs de α égales à 150 et 90° dans le plan YOZ, $\alpha = 30$ et 90° dans le plan XOZ mais n'est réellement importante ($2\,G^2$ pour $\alpha = 90°$) que dans le cas de CH_3CN.

Remarque 2. — Lorsque le champ décrit le plan perpendiculaire à c, toutes les valeurs de la contribution au second moment sont identiques. Par contre,

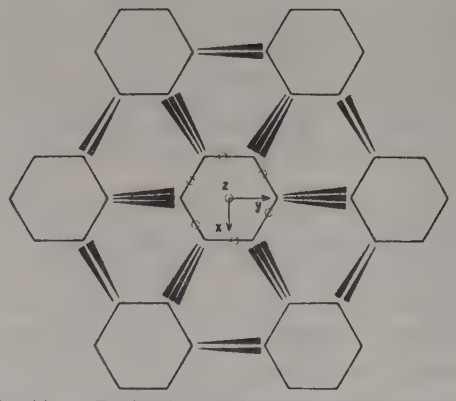


Fig. 11. — Projection schématique sur le plan 001 du réseau d'hydroquinone.

TABLEAU I

Contribution du réseau (en Gauss²).

Clathrate	CH_3OH		HCOOH		CH_3CN	
p	4		2		3	
Plan décrit par H_0	XOZ	YOZ	XOZ	YOZ	XOZ	YOZ
$\alpha =$ 0 (*)	5,603 1	5,603 1	6,162 4	6,162 3	6,043 8	6,043 9
$\alpha =$ 10	5,550 4	5,012 3	6,045 9	5,530 9	5,674 5	5,483 7
$\alpha =$ 20	5,441 7	4,520 8	5,868 0	4,987 0	5,199 0	4,872 4
$\alpha =$ 30	5,381 1	4,327 3	5,770 0	4,761 7	4,903 9	4,530 0
$\alpha =$ 40	5,479 5	4,541 7	5,892 7	4,995 3	5,054 2	4,721 4
$\alpha =$ 50	5,791 9	5,131 6	6,299 6	5,667 7	5,754 4	5,519 9
$\alpha =$ 60	6,280 3	5,928 8	6,932 3	6,595 9	6,877 9	6,753 2
$\alpha =$ 70	6,817 5	6,695 5	7,622 1	7,505 3	8,103 3	8,059 9
$\alpha =$ 80	7,235 7	7,219 0	8,153 5	8,137 6	9,038 6	9,032 6
$\alpha =$ 90	7,393 2	7,393 2	8,352 1	8,352 1	9,383 4	9,383 4
$\alpha =$ 100	7,235 8	7,252 5	8,156 8	8,172 7	9,053 2	9,059 1
$\alpha =$ 110	6,818 9	6,940 9	7,645 4	7,762 1	8,209 2	8,252 4
$\alpha =$ 120	6,284 2	6,635 3	6,999 5	7,335 5	7,182 5	7,307 1
$\alpha =$ 130	5,799 4	6,459 4	6,426 0	7,057 5	6,326 3	6,560 5
$\alpha =$ 140	5,490 3	6,427 8	6,072 5	6,969 5	5,866 7	6,199 4
$\alpha =$ 150	5,393 4	6,447 0	5,972 2	6,980 5	5,817 2	6,191 0
$\alpha =$ 160	5,452 4	6,373 3	6,044 8	6,926 0	5,997 2	6,323 9
$\alpha =$ 170	5,556 8	6,095 1	6,149 2	6,664 3	6,141 0	6,331 9
$\alpha =$ 180	5,603 1	5,603 1	6,162 4	6,162 4	6,043 9	6,044 1
Poudre	5,73		6,29		6,08	

(*) $\alpha = 0°$ correspond à la direction du champ perpendiculaire à $\vec{c}$.

$\alpha = 90°$ correspond au champ parallèle à $\vec{c}$.

les valeurs du second moment ne sont pas identiques pour des orientations de H_0 également inclinées sur l'axe $\vec{c}$ (se référer au système d'axes défini sur la figure 11).

Bien que le cristal soit uniaxe, cette constatation est normale. On peut le montrer en décomposant le système des vecteurs interprotons en groupes de 6 vecteurs ayant une symétrie d'ordre 3 par rapport à $\vec{c}$ et une symétrie de centre 0 (fig. 12).

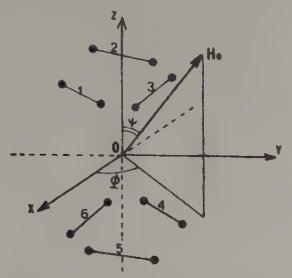


Fig. 12. — Azimuth Φ et inclinaison Ψ du champ magnétique H_0 par rapport aux axes OXYZ d'un système de 6 vecteurs interprotoniques ayant la symétrie d'ordre 3 par rapport à OZ plus la symétrie par rapport au centre 0.

A la question de savoir quelles sont les valeurs de l'azimuth Φ pour lesquelles la contribution au second moment de ces vecteurs symétriques est la même pour l'inclinaison Ψ et l'inclinaison $-\Psi$, on peut répondre :

— que lorsque $\Psi = \frac{\pi}{2}$, la contribution au second moment est la même quel que soit l'azimuth Φ.

— que lorsque Ψ est différent de $\frac{\pi}{2}$, il faut des *conditions particulières* sur les vecteurs interprotons pour qu'au changement Ψ en $-\Psi$ corresponde la même valeur du second moment.

Si les vecteurs sont perpendiculaires à l'axe de symétrie la valeur du second moment est toujours la même pour Ψ et $-\Psi$.

X, Y, Z étant les composantes de l'un des trois vecteurs,

— si $X/Y = \pm\sqrt{3}$ ou si $X = 0$ il y a même valeur du second moment pour Ψ et $-\Psi$ dans les plans verticaux $\Phi = 0$ ou $\Phi = \pi/3$,

— si $Y/X = \pm\sqrt{3}$ ou si $Y = 0$ il y a symétrie par rapport à Oz dans les plans verticaux $\Phi = \pi/2$ ou $\pi/6$.

S'il y a plusieurs groupes de tels vecteurs avec des orientations différentes (c'est le cas de notre étude) ce n'est que dans le cas où $\Psi = \pi/2$ que l'on retrouve les mêmes valeurs pour le second moment. Il est donc nécessaire de préciser l'azimuth du plan vertical décrit par H_0.

3.1.3. — *Contributions cage-encagé et de l'encagé seul.*

a) Hypothèses de mouvement.

Les hypothèses de mouvement de la molécule encagée qui vont servir au calcul des contributions de l'encagé et de l'interaction cage-encagé au second moment du spectre large bande sont déduites d'études antérieures en spectroscopie hertzienne ([7, 12, 13]), en absorption IR ([14, 15]) et IRL ([16]) et en diffraction X ([1, 2, 17]). Les mesures en IR ont aussi permis de préciser l'absence de liaisons hydrogène entre la molécule encagée et celles constituant la cage.

Clathrate HQ + CH_3OH.

3 hypothèses ont été avancées dans le cas du méthanol :

(i) Les mesures diélectriques de Dryden ([7]), effectuées sur des monocristaux taillés parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ du réseau, suggèrent une réorientation isotrope de la molécule. L'énergie d'activation associée à la rotation égale à 2,3 kcal/mole incluse n'est en effet que très légèrement supérieure à celles des petites molécules polaires en solution dans le benzène (1,5 à 1,9 kcal/mole) et la constante diélectrique ε' reste la même pour les deux orientations des échantillons. La fréquence de réorientation se situe à température ambiante vers 10^{11} Hertz.

(ii) L'étude aux RX de Palin et Powell ([2]) s'appuie sur la plus faible symétrie du groupe spatial (R 3) de ce clathrate et conclut à la rotation de la molécule autour du seul axe $\vec{c}$. La molécule a son axe ternaire C — O le long de $\vec{c}$ (ou distribué sur un cône d'axe $\vec{c}$) et pointé dans le même sens pour toutes les cavités.

(iii) Enfin l'étude en IR de Davies et Child ([15]) interprète la largeur des raies ν(OH) et ν(CO) par la rotation de la molécule autour de C — O et des mouvements de libration autour d'axes perpendiculaires à C — O.

Nous avons retenu ces trois hypothèses sous la forme simplifiée suivante :

(i) réorientation isotrope.

(ii) la distribution de l'axe ternaire autour de l'axe $\vec{c}$ n'est pas prise en compte. Le mouvement de la molécule est constitué par les rotations indépendantes de CH_3 ou OH autour de $\vec{c}$.

(iii) la molécule effectue des rotations autour de l'axe $\vec{c}$ et autour d'un axe quelconque perpendiculaire à $\vec{c}$.

Clathrate HQ + HCOOH :

Une seule hypothèse est fournie par la littérature : la molécule tournerait autour de la liaison 0-0 confondue avec l'axe $\vec{c}$; il s'ensuivrait une vibration d'ensemble de la molécule, le centre de masse n'étant pas sur l'axe de rotation. Cette hypothèse est déduite des mesures diélectrique de Davies ([13]). L'enthalpie d'activation associée vaut 3,34 kcal/mole incluse et la fréquence de la rotation est d'environ 10^{10} Hz à température ambiante ; une étude IR du même auteur ([15]) conduit à une énergie bien différente, 1,20 kcal/mole incluse.

Nous avons retenu cette hypothèse sans tenir compte de la vibration superposée. Nous lui avons adjoint celle d'une molécule figée d'orientation indifférente dans la cage.

Clathrate HQ + CH_3CN :

Les hypothèses sont les suivantes :

(i) aucun mouvement de réorientation. Davies ([15]) s'appuie sur la faible largeur de la bande à 1 036 cm^{-1}

TABLEAU II

Interaction cage-encagé (en Gauss²).

Nature de l'inclusion	1 proton au centre de la cage	CH_3OH				HCOOH		CH_3CN		
p	1	4				2		3		
Nature du mouvement		Hyp. 1		Hyp. 2	Hyp. 3	Hyp. 1 ($\beta = 68°$)	Hyp. 2 ($\beta = 68°$)	Hyp. 1	Hyp. 2	Hyp. 3
Plan décrit par H_0	XOZ	XOZ	YOZ	YOZ	YOZ	XOZ	XOZ	YOZ	YOZ	YOZ
$\alpha =$ 0 (1)	0,373	1,174	1,174	1,535	0,843 + 0,350 + (0,398*)	0,927	2,386	1,277	1,041 + (0,347*)	2,335
$\alpha =$ 10	0,297	0,974	1,230	1,677		0,682	1,892	1,471		2,610
$\alpha =$ 20	0,239	0,852	1,289	1,937		0,508	1,560	1,815		3,139
$\alpha =$ 30	0,211	0,817	1,317	2,186		0,445	1,439	2,141		3,652
$\alpha =$ 40	0,215	0,838	1,283	2,291		0,493	1,481	2,271		3,867
$\alpha =$ 50	0,239	0,868	1,181	2,177		0,611	1,583	2,113		3,624
$\alpha =$ 60	0,267	0,863	1,029	1,866		0,742	1,641	1,697		2,966
$\alpha =$ 70	0,287	0,813	0,870	1,473		0,836	1,606	1,175		2,132
$\alpha =$ 80	0,292	0,744	0,752	1,152		0,877	1,512	0,750		1,449
$\alpha =$ 90 (2)	0,292	0,710	0,710	1,029	0,578 + 0,236 + (0,271*)	0,882	1,456	0,589	0,535 + (0,178*)	1,188
$\alpha =$ 100	0,297	0,758	0,750	1,148		0,892	1,544	0,746		1,443
$\alpha =$ 110	0,320	0,909	0,851	1,450		0,947	1,838	1,140		2,093
$\alpha =$ 120	0,364	1,141	0,974	1,800		1,061	2,308	1,596		2,854
$\alpha =$ 130	0,421	1,390	1,077	2,051		1,210	2,837	1,924		3,412
$\alpha =$ 140	0,474	1,581	1,136	2,113		1,345	3,262	2,004		3,567
$\alpha =$ 150	0,502	1,651	1,151	1,986		1,402	3,440	1,840		3,315
$\alpha =$ 160	0,493	1,581	1,144	1,762		1,344	3,309	1,553		2,844
$\alpha =$ 170	0,446	1,401	1,145	1,574		1,171	2,914	1,317		2,438
$\alpha =$ 180	0,373	1,174	1,174	1,535	0,843 + 0,350 + (0,398*)	0,927	2,386	1,277	1,041 + (0,347*)	2,335
Poudre	0,349	0,547 + (0,182*)				0,427 + (0,142*)		0,626 + (0,208*)	0,482 + (0,160*)	

(*) Le programme total dépassant les possibilités de calcul de l'ordinateur, la contribution entre l'encagé et les protons autres que ceux de la cage a été estimée au 1/3 de la valeur principale. Le choix de ce facteur 1/3 est justifié par les résultats des calculs ayant pu être menés entièrement.

par rapport à celle observée en solution dans CCl_4, mais n'est pas sûr de l'attribution de cette raie. BARTHEL ([16]) conclut de même à partir de l'absence d'élargissement de la raie à 65 cm^{-1} caractéristique du réseau.

Enfin POWELL ([17]) arrive au même résultat à partir de la faible symétrie du groupe spatial (R 3) de ce clathrate.

(ii) rotation de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. DRYDEN ([7]) interprète par un tel mouvement ses mesures diélectriques : mise en évidence d'une absorption dipolaire anisotrope basse fréquence (2,5 kHz à température ambiante) d'enthalpie élevée (18 kcal/mole incluse).

Nous les reprenons en y ajoutant la réorientation du seul groupement CH_3, ce qui donne :

(i) molécule figée le long de l'axe $\vec{c}$,

(ii) molécule allongée le long de l'axe $\vec{c}$ et réorientation du groupement CH_3,

(iii) réorientation du groupement CH_3 superposée à la rotation de la molécule entière autour d'un axe quelconque perpendiculaire à $\vec{c}$.

b) Calculs et résultats pour l'interaction cage-encagé.

Nous avons fait intervenir, outre les 18 protons de la cage, les 234 autres protons du réseau, mais avec le facteur 1/2 par rapport à la contribution des 18 (cf. au calcul de S_{inter}, 3.1.1.).

Dans le cas de la poudre, le calcul de la contribution au second moment doit tenir compte du fait que tout le terme $(3\cos^2\theta_{ij}^{-1})r_{ij}^{-3}$ est variable puisque les distances varient.

La valeur du paramètre β introduit dans la colonne de HCOOH est l'angle entre l'axe $\vec{c}$ de la cage et le vecteur joignant les deux protons de HCOOH (fig. 13). Le paramètre α a la même signification que précédemment.

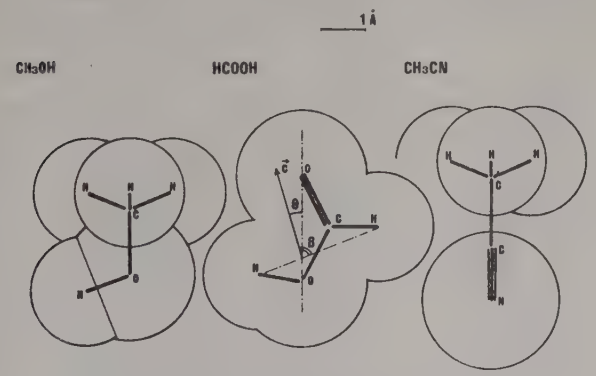


Fig. 13. — Dimensions des molécules encagées.

HCOOH : θ angle de la liaison 0-0 avec l'axe $\vec{c}$.

β angle du vecteur interprotonique avec l'axe $\vec{c}$; β est égal à 68° si θ = 0°.

Le tableau II indique les valeurs fournies par le calcul.

CH_3OH :

Hypothèse 1. — La molécule se réoriente de façon isotrope; les 4 protons de CH_3OH décrivent une sphère dont le rayon, 1,45 Å, est déterminé par la forme de la molécule (fig. 13).

Hypothèse 2. — La molécule est allongée selon l'axe $\vec{c}$ et se réoriente autour de cet axe. L'orientation de la liaison OH est quelconque par rapport à l'axe de la molécule.

Hypothèse 3. — La molécule se réoriente autour de $\vec{c}$ et autour d'un deuxième axe, perpendiculaire à $\vec{c}$, d'azimuth quelconque; l'orientation du vecteur $\overrightarrow{OH}$ est également quelconque par rapport à l'axe de la molécule.

HCOOH :

Hypothèse 1. — La molécule se réoriente autour de la liaison 0-0 supposée parallèle à l'axe $\vec{c}$.

Hypothèse 2. — La molécule est figée avec la liaison 0-0 parallèle à $\vec{c}$ et le plan formé par l'axe $\vec{c}$ et le vecteur joignant les deux protons est d'azimuth quelconque.

CH_3CN :

Hypothèse 1. — La molécule CH_3CN est allongée selon l'axe $\vec{c}$ et le groupement méthyle effectue un mouvement de réorientation autour de son axe.

Hypothèse 2. — En plus de la réorientation du groupe CH_3 autour de son axe ternaire, il y a rotation de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ (ordre $\geqslant 3$) et d'azimuth quelconque.

Hypothèse 3. — La molécule est figée parallèlement à $\vec{c}$; l'azimuth du groupe des 3 protons étant quelconque.

Remarque. — Pour la position $\alpha = 0$, quelle que soit l'orientation du champ dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$, la contribution « cage-encagé » au second moment est la même lorsque le mouvement de la molécule encagée respecte aussi la symétrie autour de cet axe.

Nous pouvons conclure de ces calculs que la nature du mouvement de l'encagé a assez peu d'influence sur la valeur de la contribution cage-encagé qui reste faible (de l'ordre du Gauss²) dans tous les cas de mouvements de la molécule. Ce résultat s'explique par la distance élevée entre les protons de la cage et ceux de la molécule enclathratée. Par contre, en l'absence de mouvement (molécule figée) l'interaction devient importante, comprise entre 1,5 et 4 G^2 environ.

c) Calculs et résultats pour la contribution de l'encagé seul.

Le tableau III résume les résultats et les hypothèses. Toutes les valeurs sont exprimées en Gauss². Les paramètres α et β ont la même signification que précédemment.

* La valeur de la contribution au second moment peut se calculer directement :

$$S_2 = \frac{894{,}9}{20} \sum_{j>k} [(3\cos^2\theta - 1)r^{-3})^2$$

θ : angle de H_1H_2 avec H_0.

r : distance H_1H_2.

Avec le mouvement autour de Oz, r restant constant :

$$S_2 = \frac{894{,}9}{20 \cdot r^6}(3\cos^2\theta - 1)^2 = \frac{894{,}9}{20 \cdot r^6} \cdot \frac{1}{4}$$

$$|(3\cos^2\theta' - 1)(3\cos^2\beta - 1)|^2$$

TABLEAU III

Contribution de l'encagé seul (en Gauss²).

Clathrate	CH_3OH			HCOOH		CH_3CN		
p	4			2		3		
Nature du mouvement	Hyp. 1	Hyp. 2	Hyp. 3**	Hyp. 1* ($\beta = 68°$)	Hyp. 2 ($\beta = 68°$)	Hyp. 1	Hyp. 2***	Hyp. 3
$\alpha = 0$	0	1,195	0,10 + 0,323	77.10^{-4}	0,085 0	0,98	0,338	5,343
$\alpha = 10$	0	1,001	0,10 + 0,297	64.10^{-4}	0,084 9	0,81	0,311	4,915
$\alpha = 20$	0	0,547	0,10 + 0,230	32.10^{-4}	0,084 3	0,41	0,241	3,818
$\alpha = 30$	0	0,153	0,10 + 0,152	48.10^{-5}	0,081 7	0,06	0,159	2,520
$\alpha = 40$	0	0,170	0,10 + 0,093	44.10^{-5}	0,075 9	0,05	0,098	1,561
$\alpha = 50$	0	0,792	0,10 + 0,078	45.10^{-4}	0,066 6	0,56	0,082	1,308
$\alpha = 60$	0	1,945	0,10 + 0,108	12.10^{-3}	0,054 8	1,53	0,113	1,791
$\alpha = 70$	0	3,29	0,10 + 0,162	21.10^{-3}	0,043 0	2,67	0,170	2,702
$\alpha = 80$	0	4,36	0,10 + 0,204	28.10^{-3}	0,034 3	3,58	0,224	3,546
$\alpha = 90$	0	4,77	0,10 + 0,235	31.10^{-3}	0,031 1	3,93	0,246	3,886
$\alpha = 100$	0	4,36	0,10 + 0,214	28.10^{-3}	0,034 3	3,58	0,224	3,546
$\alpha = 110$	0	3,29	0,10 + 0,162	21.10^{-3}	0,043 0	2,67	0,170	2,702
$\alpha = 120$	0	1,945	0,10 + 0,108	12.10^{-3}	0,054 8	1,53	0,113	1,791
$\alpha = 130$	0	0,792	0,10 + 0,078	45.10^{-4}	0,066 6	0,56	0,082	1,308
$\alpha = 140$	0	0,170	0,10 + 0,093	44.10^{-5}	0,075 9	0,05	0,098	1,561
$\alpha = 150$	0	0,153	0,10 + 0,152	48.10^{-5}	0,081 7	0,06	0,159	2,520
$\alpha = 160$	0	0,547	0,10 + 0,230	32.10^{-4}	0,084 3	0,41	0,241	3,818
$\alpha = 170$	0	1,001	0,10 + 0,297	64.10^{-4}	0,084 9	0,81	0,311	4,915
$\alpha = 180$	0	1,195	0,10 + 0,323	77.10^{-4}	0,085 0	0,98	0,338	5,343
Poudre	0			62.10^{-4}		0,79	0,19	

Pour α compris entre 0 et 90° (H_0 décrit le plan XOZ) il existe une valeur de θ' (ou $\pi/2 - \alpha$) qui annule S_2. Cette valeur se trouve entre les positions définies par $\alpha = 30$ et $\alpha = 40°$.

** La contribution de l'encagé seul au second moment comprend d'abord la contribution des 3 protons du groupement CH_3. Il faut ajouter la contribution entre le proton du groupement OH et les protons du CH_3. La position du vecteur OH étant quelconque par rapport à l'axe de la molécule (l'angle entre OH et l'axe étant toujours de 109° cependant) cette interaction dépasse les possibilités de calcul de notre calculateur. D'après les résultats que nous avons obtenus pour quelques orientations du deuxième axe de réorientation de la molécule dans le plan XOZ, cette contribution peut être estimée à 0,10 G² lorsque le champ est parallèle à OX. On conserve cette valeur de 0,10 G² lorsque le champ est parallèle à OZ.

*** Si l'axe est d'ordre 2, la valeur de S_2 pour la poudre reste 0,79 G².

Comme on pouvait s'y attendre, la valeur de la contribution de la molécule encagée dépend fortement de la nature de son mouvement.

Nous pouvons remarquer que les valeurs des contributions (cage encagé + encagé seul) au second moment, sont nettement supérieures au second moment de la raie fine expérimentale (10^{-2} Gauss²). Ce résultat confirme ainsi l'impossibilité d'attribuer le spectre haute résolution aux molécules encagées, contrairement à ce qu'a écrit Mc Tague (6).

Cet auteur, observant le premier un spectre haute résolution avec le clathrate de méthanol, explique la finesse des raies (70 Hz à $\nu_0 = 60$ MHz soit 1,20 ppm) par la réduction du champ local produite elle-même par les retournements mutuels des spins du réseau. Le calcul de la fréquence de ces retournements utilise une relation due à Abragam (11) (page 138). Il conduit à un temps de corrélation τ_l (égal à environ 2.10^{-3} s et non à 5.10^{-5} s) trop fort pour que le critère de diminution du champ local (11) (page 425) :

$$\gamma\overline{(H_l^2)}^{1/2}\tau_l \ll 1$$

γ : rapport gyromagnétique du proton ($4{,}26.10^3$ Hz/Gauss),

soit vérifié (la valeur du carré moyen $\overline{H_l^2}$ du champ local évaluée par Mc Tague à 0,266 G² — 0,35 G² d'après notre calcul — conduit en effet à une valeur de $\gamma\,\overline{(H_l^2)}^{1/2}\tau_l$ égale à 1,10).

Le champ local n'est donc pas réduit.

Le spectre observé par Mc Tague doit être celui d'inclusions liquides comme cela se produit sur nos échantillons.

4. — Comparaison des seconds moments des spectres large bande expérimentaux et calculés pour les diverses hypothèses de mouvement de la molécule engagée.

Les figures 14, 15 et 16 montrent, en comparaison pour les trois clathrates étudiés, la courbe expérimentale et les courbes calculées dans les diverses

hypothèses de mouvement de la molécule encagée en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du réseau (se reporter à la figure 11).

L'imprécision sur les valeurs mesurées du second moment est estimée à 0,5 Gauss². Le plan décrit par le champ magnétique H_0 est figuré en indice sur les courbes. Comme il a été vu précédemment (remarque du paragraphe 3.1.2), les courbes sont différentes suivant le plan balayé par H_0. On le vérifie sur la figure 14 en adjoignant une courbe indicée (XOZ).

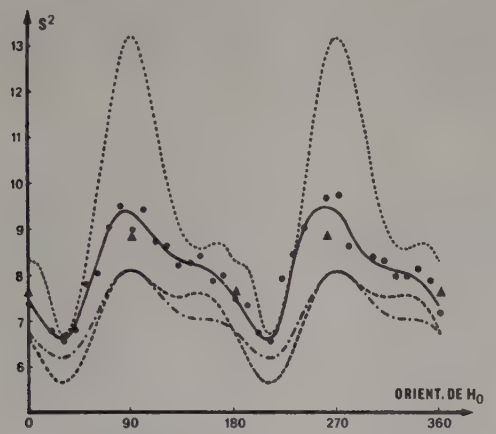


Fig. 14. — Variation du second moment du clathrate HQ + CH_3OH en fonction de l'orientation du champ magnétique H_0 par rapport aux axes du cristal. La position 90° (ou 270°) correspond à H_0 parallèle à OZ (axe $\vec{c}$ du réseau).

—●—●— Courbe expérimentale (YOZ).
..... Courbe calculée dans l'hypothèse (H_2) d'une rotation de la molécule autour du seul axe $\vec{c}$ (YOZ).
---------- Courbe calculée dans l'hypothèse (H_1) d'une réorientation isotrope de la molécule (YOZ).
—.—.—. Courbe calculée dans l'hypothèse (H_1) d'une réorientation isotrope de la molécule (XOZ).
▲ Points calculés dans l'hypothèse (H_3) d'une double rotation de la molécule (YOZ).

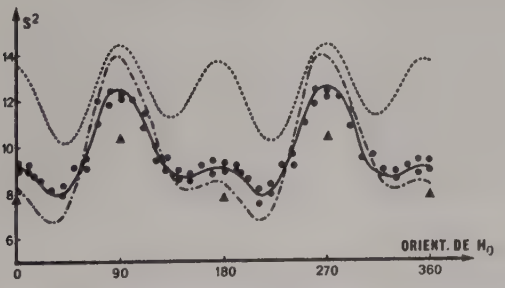


Fig. 15. — Variation du second moment du clathrate HQ + CH_3CN en fonction de l'orientation du champ magnétique H_0 par rapport aux axes du cristal. La position 90° (ou 270°) correspond à H_0 parallèle à OZ (axe $\vec{c}$ du réseau).

—●—●— Courbe expérimentale (YOZ).
..... Courbe calculée dans l'hypothèse (H_3) d'une molécule figée (YOZ).
—.—.—. Courbe calculée dans l'hypothèse (H_1) de la seule réorientation du groupe CH_3 autour de l'axe $\vec{c}$ (YOZ).
▲ Points calculés dans l'hypothèse (H_2) de la rotation de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à $\vec{c}$ superposée à la réorientation du groupe CH_3(YOZ).

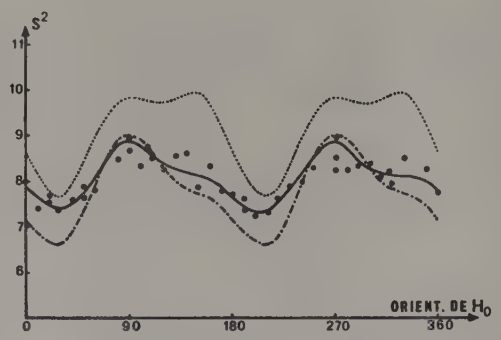


Fig. 16. — Variation du second moment du clathrate HQ + HCOOH en fonction de l'orientation du champ magnétique H_0 par rapport aux axes du cristal. La position 90° (ou 270°) correspond à H_0 parallèle à OZ (axe $\vec{c}$ du réseau).

—●—●— Courbe expérimentale (XOZ).
..... Courbe calculée dans l'hypothèse (H_2) d'une molécule figée (XOZ).
—.—.—. Courbe calculée dans l'hypothèse (H_1) d'une molécule en réorientation autour de l'axe $\vec{c}$ (XOZ).

Clathrate de méthanol.

L'hypothèse de calcul qui donne le meilleur accord avec l'expérience est la rotation de la molécule autour de deux axes, l'un parallèle à l'axe $\vec{c}$ de la cage, l'autre quelconque dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$ (points repérés par ▲ sur la figure 14). Ce résultat est en accord avec l'absence d'anisotropie diélectrique observée par DRYDEN (7) sur des échantillons monocristallins taillés soit parallèlement soit perpendiculairement à $\vec{c}$.

La réorientation isotrope de la molécule, également possible d'après les dimensions respectives de la molécule CH_3OH — diamètre moyen de Van der WAALS ~ 4,50 Å — et de la cage — grossièrement assimilée à une sphère de diamètre libre ~ 4,50 Å — (18) donne des valeurs du second moment inférieures aux valeurs expérimentales d'environ 1 Gauss².

Par contre, les réorientations indépendantes des groupements CH_3 et OH autour d'un seul axe parallèle à $\vec{c}$ fournissent des valeurs beaucoup trop élevées.

Clathrate de cyanure de méthyle.

On enregistre une bonne concordance entre l'expérience et la courbe obtenue dans l'hypothèse de la réorientation du seul groupement CH_3 autour de son axe ternaire (courbe —.—.— de la figure 15).

Dans l'hypothèse de la molécule figée le long de l'axe $\vec{c}$ de la cage, sans réorientation du CH_3, les valeurs calculées sont nettement trop élevées, de 2 à 5 Gauss² suivant l'orientation, et la courbe a une forme nettement différente de la courbe expérimentale.

Si l'on suppose que la molécule encagée se réoriente autour d'un axe quelconque perpendiculaire à $\vec{c}$, on obtient des valeurs trop faibles, de l'ordre de 2 Gauss² pour les orientations calculées. D'après l'allure générale des courbes, les autres points, non calculés, devraient également se situer tous bien

au-dessous des points expérimentaux. Cette hypothèse a été suggérée par la forte anisotropie diélectrique [7] présentée par les monocristaux de clathrate d'hydroquinone et de CH_3CN. Elle est difficilement compatible avec les données cristallographiques : la longueur de la molécule encagée ~ 5,75 Å dépasse très largement le diamètre équatorial de la cage. Elle ne peut cependant être totalement exclue par l'examen de nos résultats car la fréquence de réorientation ν_c autour d'un axe perpendiculaire à $\vec{c}$ ($\nu_c \sim 2{,}5$ kHz à 292 °K) est trop faible pour réduire le second moment. Le temps de corrélation associé à ce mouvement ($\tau_c \sim 6.10^{-5}$ s) est en effet supérieur au temps de relaxation transversal T_2 ($\sim 2.10^{-5}$ s) [19, 20] pour le groupement CH_3 isolé.

Clathrate d'acide formique.

La courbe calculée la plus voisine des points expérimentaux correspond à une hypothèse déduite des études IR et diélectrique antérieures. C'est-à-dire où la molécule encagée se réoriente autour de l'axe 0-0, parallèle à l'axe $\vec{c}$ de la cage.

L'autre hypothèse — molécule figée — donne des valeurs trop fortes, sauf au voisinage de l'orientation α égale à 30°.

Afin d'obtenir un meilleur accord avec l'expérience, nous avons envisagé, dans les deux hypothèses, de modifier la position et la conformation de la molécule encagée, ce qui fait varier nécessairement les deux contributions cage-encagé et encagé seul au second moment. La molécule HCOOH n'ayant pas d'axe de symétrie, sa position dans la cage n'est pas déterminée. Nous avons étudié l'influence, résumée dans les tableaux IV, V et VI — où sont uniquement reproduits les résultats relatifs aux orientations parallèle et perpendiculaire à $\vec{c}$ du champ H_0 — de trois facteurs. Il s'agit de :

1° la position du centre de la molécule encagée. Le centre de la cage peut être placé en

C_1 : centre géométrique de la molécule (rayon moléculaire minimum ~ 2,60 Å).

C_2 : centre de masse de l'encagé, distant de C_1 d'environ 0,10 Å, ou

C_3 situé sur l'axe 0-0 à la hauteur de l'atome de carbone, position qui donne, selon Davies [13], le minimum de chevauchement de la molécule encagée avec les atomes de la cage. Dans ces trois positions, le calcul est effectué en supposant l'axe 0-0 de la molécule parallèle à l'axe $\vec{c}$ de la cage (angle θ nul) et un angle β de 68° entre le vecteur interprotonique et l'axe $\vec{c}$ (fig. 13).

D'après les résultats consignés dans le tableau IV, la modification, consécutive au changement de position du centre de la molécule, est négligeable lorsque celle-ci se réoriente et reste faible quand elle est figée.

2° L'inclinaison θ de l'axe 0-0 par rapport à l'axe $\vec{c}$.

Le calcul a été fait pour la position C_3 du centre de la molécule, et un angle de 68° entre le vecteur interprotonique et l'axe 0-0. L'influence de ce facteur est encore négligeable pour la molécule en réorientation mais devient importante avec la molécule fixe.

3° Conformation de la molécule.

Nous avons considéré les cas suivants :

— une première position du proton de l'hydroxyle (conformation *a*) représentée figure 13. Le proton est dans le plan OCO, l'angle β égal à 68° et la distance interprotonique de 2,80 Å. Cette position, qui a servi aux calculs précédents, donne à la molécule, supposée allongée le long de l'axe $\vec{c}$, la hauteur et la largeur minimales,

— une seconde position, notée *b*, où le groupement OH est symétrique du précédent par rapport à l'axe C — O. Il y correspond un angle $\beta = 28°$ et une distance interprotonique de 2,10 Å,

— une position quelconque entre *a* et *b* dans l'hypothèse d'une molécule figée ou une réorientation du groupe OH autour de l'axe C — O dans celle d'une molécule mobile.

TABLEAU IV

Influence de la position du centre de la molécule sur la contribution cage-encagé au second moment.

	Molécule figée		Molécule mobile	
	C_1	C_3	C_1	C_3
$\alpha = 0$	2,07	2,39	0,89	0,93
$\alpha = 90$	1,62	1,46	0,85	0,88

TABLEAU V

Influence de l'inclinaison de la molécule par rapport à $\vec{c}$ sur la contribution (cage-encagé + encagé) au second moment.

	Molécule figée					Molécule mobile		
	θ					θ		
	— 20°	— 10°	0°	+ 10°	+ 20°	0	± 10°	± 20°
$\alpha = 0$	2,51	2,46	2,47	2,77	2,90	0,82	0,81	0,81
$\alpha = 90$	1,78	1,58	1,49	2,04	2,51	0,69	0,68	0,66

TABLEAU VI

Influence de la conformation de la molécule sur la contribution (cage — encagé + encagé) au second moment.

	Molécule figée			Molécule mobile		
	a	*b*	*m*	*a*	*b*	*m*
$\alpha = 0$	2,40	2,98	2,62	1,01	1,44	0,99
$\alpha = 90$	1,49	2,19	1,49	0,91	1,69	0,68

Comme il est prévisible, ce facteur influe notablement sur le second moment dans l'une et l'autre hypothèse.

Finalement c'est dans le cas où la réorientation du groupe OH autour de C — O se superpose à celle de la molécule que nous obtenons le meilleur accord avec l'expérience. Les courbes de la figure 20 correspondent donc à cette hypothèse.

Malgré tout, il subsiste un écart sensible entre la courbe expérimentale et la courbe calculée dans la meilleure hypothèse; on peut tenter de l'expliquer par l'intervention de facteurs négligés dans nos calculs, à savoir:

— Un taux de remplissage inférieur à 100 %.

Pour les cages qui sont vides, la contribution du réseau a une importance plus grande puisqu'il y a moins de protons dans l'unité de symétrie (18 au lieu de 20) pour la même somme de contributions des protons du réseau. Par contre, les contributions de l'encagé et de l'interaction cage-encagé sont supprimées. Si U_r, U_{ce} et U_e sont les contributions du réseau, cage-encagé et encagé au second moment, avec un pourcentage de remplissage x, le second moment total devient:

$$\frac{X}{100} U_r + \frac{100-x}{100} \frac{20}{18} U_r + \frac{x}{100} (U_{ce} + U_e)$$

Il s'ensuit le plus souvent, dans le cas du clathrate d'hydroquinone et d'acide formique une décroissance de la valeur du second moment quand le pourcentage diminue. Ainsi avec un taux de remplissage de 80 %, valeur mesurée sur l'échantillon expérimental la baisse n'est sensible que dans l'hypothèse de la molécule figée (tableau VII).

TABLEAU VII

Variation du second moment lorsque le taux de remplissage des cages diminue de 1 à 0,8.

Les valeurs négatives correspondent à une hausse du second moment.

α	0	30	60	90	120	150°
Molécule figée	0,35	0,18	0,19	0,11	0,31	0,57
Molécule mobile	0,05	— 0,04	0,00	— 0,04	0,05	0,15

— Une structure cristalline imparfaite.

La contribution du réseau au second moment s'en trouve modifiée. De plus, la structure des cages vides, si elle se rapproche du réseau d'hydroquinone non déformé, se traduirait par une diminution du second moment d'environ 0,05 à 0,10 Gauss² pour les valeurs voisines de $\alpha = \pi/2$ et une augmentation du même ordre autour de $\alpha = 30°$.

— Un mouvement de translation rapide et désordonné de la molécule encagée à l'intérieur de la cage.

Ce mouvement serait dû au fait que l'axe de réorientation de la molécule ne passe pas par son centre de masse et produirait une légère hausse du second moment par augmentation de l'interaction cage-encagé.

L'ensemble de ces facteurs tend à améliorer nos résultats.

5. — Conclusion.

En résumé, de très nombreux résultats permettent d'affirmer l'impossibilité d'attribuer aux molécules encagées la raie fine des spectres RMP des clathrates d'hydroquinone étudiés. La valeur seule de l'interaction dipolaire entre les protons de la cage et ceux de l'encagé empêche l'observation séparée par la résonance large bande des spectres du réseau et de la molécule piégée. Dans ces conditions le spectre fin ne peut trouver son origine que dans une seconde forme d'inclusion, non encagée, où les molécules sont très libres et n'interréagissent pas avec le réseau rigide. Ce type d'inclusion a été nettement mis en évidence sur les courbes thermogravimétriques des clathrates de méthanol et d'acide formique.

A l'état monocristallin, les variations du second moment avec l'orientation du champ directeur ont permis de relier les propriétés magnétiques des protons du clathrate à la nature des mouvements de la molécule emprisonnée.

Dans la sélection des hypothèses dynamiques, la résonance protonique apporte des renseignements au moins aussi sûrs que les techniques précédemment utilisées sur ces composés d'inclusion.

ANNEXE

Influence des propriétés magnétiques de la substance sur la forme et la largeur des raies des spectres haute résolution.

Les raies obtenues ont des largeurs bien supérieures (~ 1 ppm) aux largeurs observées sur les liquides (~ 0,01 ppm pour une raie simple) et présentent une structure alors même que nous avons mis en évidence qu'elles étaient dues à des inclusions liquides. Cette apparente contradiction s'explique parfaitement par l'influence du diamagnétisme macroscopique du clathrate.

Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs en MKS des susceptibilités magnétiques volumiques k des clathrates, déduites des susceptibilités massiques de l'hydroquinone β et de l'encagé obtenues dans la littérature [21, 24].

	CH_3OH	HCOOH	CH_3CN
Poudre ($p = 0{,}7$ gcc^{-1})	$-5{,}30.10^{-6}$	$-5{,}10.10^{-6}$	$-5{,}30.10^{-6}$
Cristal ($p = 1{,}20$ gcc^{-1})	$-9{,}10.10^{-6}$	$-8{,}75.10^{-6}$	$-9{,}10.10^{-6}$

Cas d'une répartition uniforme.

Considérons une répartition uniforme dans tout le volume de l'échantillon d'inclusions liquides. Le champ H réellement agissant en un point M où se trouve placée une inclusion est donné par la relation classique :

$$H = H_0 + H_d$$

H_0, champ externe auquel est soumis l'échantillon. H_d, champ démagnétisant, dépend des coordonnées du point M. On peut le mettre sous la forme $H_d = -(1 + \alpha)kH_0$, où le terme α est égal à $1/2\,\mathfrak{J}\,(u_1 + u_2)$, u_1 et u_2 étant les angles sous lesquels les côtés de la section de l'échantillon parallèles au champ H_0 sont vus du point M (fig. 17 *a*) et $\mathfrak{J}$ l'aimentation.

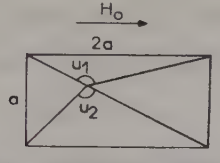


Fig. 17*a*. — Section de l'échantillon : angles u_1 et u_2 intervenant dans le calcul du terme α.

Le calcul de α en fonction de la position du point M a été fait pour des échantillons à section carrée et rectangulaire ($a \times 2a$). On en déduit une raie (fig. 17*b*) où chaque trait vertical est proportionnel au nombre de points obtenus lorsque α est compris entre 2 valeurs $\alpha - 0{,}01$ et $\alpha + 0{,}01$.

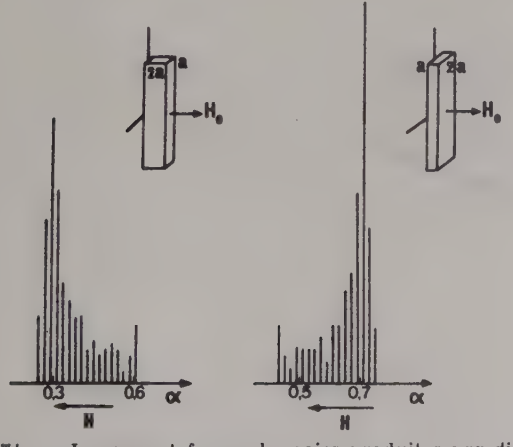


Fig. 17*b*. — Largeur et forme des raies produites par diamagnétisme pour un échantillon à section carrée $a \times 2a$ dans les 2 positions rectangulaires du champ magnétique H_0.

Nous sommes reconnaissants au Professeur Lang et au Chargé de Recherches Marchand de nous avoir obligeamment autorisés à utiliser le thermoanalyseur Mettler du Laboratoire de Chimie Minérale C. Nous remercions également le Professeur Carrié d'avoir mis à notre disposition l'appareil de chromatographie en phase gazeuse.

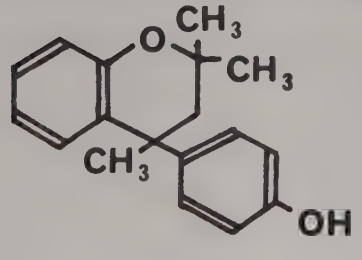
BIBLIOGRAPHIE

(1) H. M. Powell. — *J. chem. Soc.*, 1948, p. 61.
(2) D. E. Palin et H. M. Powell. — *J. chem. Soc.*, 1947, p. 208; 1948, pp. 571, 815.
(3) A. I. Kitaigorodskii. — *Organic Chemical Crystallography*, Consultant Bureau, 1961, p. 519.
(4) G. H. Mc Adie. — *Canad. J. Chem.*, 1963, **41**, 2137; 1966, **44**, 1373.
(5) D. F. Evans et R. E. Richards. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, *A*, p. 238.
(6) J. P. Mc Tague. — *J. chem. Phys.*, 1969, **50**, 47.
(7) J. S. Dryden. — *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 1333.
(8) A. L. Van Geet. — *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 679.
(9) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein. — *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw-Hill, 1959.
(10) K. Krynicki et J. G. Powles. — *Proc. Phys. Soc.*, 1964, **83**, 983.
(11) A. Abragam. — *The principles of nuclear magnetism*, Oxford University Press, 1961.
(12) J. S. Dryden et R. J. Meakins. — *Nature*, 1952, **169**, 324.
(13) M. Davies and K. Williams. — *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**, 529.
(14) W. C. Child Jr. — *Quart. Rev.*, 1964, **18**, 321.
(15) M. Davies et W. C. Child Jr. — *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 1195.
(16) C. Barthel, X. Gerbaux et H. Hadni. — *Spectrochim. Acta*, 1970, **26** *A*, 1183.
(17) H. M. Powell. — *Structure Reports*, 1947-1948, **11**, 644.
(18) H. M. Powell dans *Non stœchiometric compounds*, Mandelcorn Acad. Press, 1964, p. 459.
(19) P. Seligmann. — *J.P.C.A. Research and Dev. Lab.*, 1968, p. 52.
(20) A. S. Gutowsky et G. E. Pake. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 162.
(21) D. F. Evans et R. E. Richards. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, p. 3935.
(22) M. G. Morin, G. Paulett et M. E. Hobbs. — *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 1594.
(23) C. A. Reilly, H. M. Mc Connell, et R. G. Meisenheimer. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 264 A.
(24) *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co, 47th Edition, 1966-1967.

6 - Etude en RMN large bande de quelques clathrates de dianin

Des indications sur la structure cristalline du composé de Dianin, ou para-hydroxyphényl-4-triméthyl-chromane (figure 1) ont été fournies par Powell et Wetters [1] et récemment la structure a été donnée par Flippen et Karle [2]. Ce composé de dianin présente une forte association moléculaire à l'état solide. Six molécules sont associées par liaison hydrogène pour former les parois d'une cage de forme allongée. La taille de cette cage est telle que des molécules organiques, telles que les benzènes substitués, peuvent s'y trouver emprisonnées à raison d'une par cage.

1



6.1 ———— PREPARATION DES CLATHRATES DE DIANIN

Le composé de dianin a été préparé selon la méthode indiquée par Baker [3].

La fabrication des clathrates de dianin pose quelques problèmes quand le composé encagé n'est pas solvant du dianin, ce qui est le cas pour les benzènes substitués. L'emploi d'un solvant auxiliaire, à grosses molécules, tel que la décaline permet l'obtention d'un clathrate, mais le spectre R.M.N. du composé montre qu'une partie du solvant auxiliaire reste emprisonnée.

Dans le présent travail, les trois composés préparés sont :

- le Clathrate Dianin-Pentafluorobenzène [4]
- le Clathrate Dianin-Pentafluorométhylbenzène [5]
- le Clathrate Dianin-Bromodurène (Bromo-1-tétraméthyl-2,3,5,6 benzène) [6]

Le clathrate Dianin-Pentafluorobenzène est obtenu en chauffant à reflux le pentafluorobenzène (4 g) et en faisant passer les vapeurs de ce composé dans le corps d'un extracteur contenant le Dianin (2 g).

Le clathrate Dianin-Pentafluorométhylbenzène est obtenu par recristallisation directe.

Le clathrate Dianin-Bromodurène a été obtenu d'abord en utilisant la décaline comme solvant commun et en effectuant une recristallisation sélective ; cette méthode a été abandonnée pour une recristallisation directe dans le bromodurène chauffé et liquide (voir appendice).

6.2 ———— EVOLUTION DES CLATHRATES

Il nous a paru intéressant d'utiliser la chromatographie gaz-liquide pour doser la proportion de molécules enclathratées et ainsi, avoir la possibilité de connaître la variation avec le temps du pourcentage de cages occupées.

Cette détermination se fait par la méthode classique de l'étalon interne. Le clathrate comprenant le composé de dianin et l'encagé est dissout dans un solvant commun aux deux et dont le temps de rétention est différent. Les molécules encagées sont alors en solution.

La méthode de l'étalon interne permet de doser un composé sans connaître la quantité exacte injectée. En effet, l'aire du pic d'élection étant proportionnelle à la quantité injectée, pour un mélange de deux produits (ici solvant étalon + composé constituant l'encagé), le rapport des aires croît linéairement avec le rapport des masses. La pente est déterminée préalablement de façon expérimentale. Si par suite l'on ajoute à une masse d'étalon M (temps de rétention différent du solvant général, du dianin et de l'encagé) une masse m de clathrate, nous pouvons déterminer la masse m_o de l'encagé après avoir mesuré l'aire des pics d'élection de l'étalon et de l'encagé.

Le constituant du réseau étant ici un composé à point de fusion élevé et de plus peu soluble, le choix des solvants est délicat. Il s'y ajoute les conditions liées à la durée de rétention des composés. Pour éviter le recouvrement des pics d'élection, on opère à température inférieure à la vaporisation du dianin dont la masse est déterminée par pesée.

Cette méthode présente le même inconvénient que les méthodes classiques de dosage ; elle ne permet pas de savoir si le composé qui doit occuper la cage est effectivement enfermé. Toutes les précautions doivent donc être prises pour éliminer le solvant non inclus. Notons déjà que le spectre de résonance protonique basse résolution permet d'affirmer la présence de molécules encagées et le spectre H.R. l'absence de composé non inclus si celui-ci est liquide dans les conditions de l'expérience.

Après avoir testé cette méthode de dosage avec le clathrate hydroquinone acétonitrile, nous avons dosé :

- le Dianin-Bromodurène (D-BD),
- le Dianin-Pentafluorométhylbenzène (D-PFM),

Les conditions expérimentales de dosage sont indiquées ci-dessous :

— Etalonnage interne (figures 2 et 3)

BROMODURENE (BD)	PENTAFLUOROMETHYLBENZENE (PFM)
Etalon : Benzophénone (BP	Etalon : Benzène (B)
Colonne : DOW 11 (10 %)	Colonne : DOW 11 (10 %)
3 pieds diamètre 1/8 pouce	10 pieds diamètre 1/8 pouce
Température de la colonne : 152°	Température de la colonne : 75°
Température de l'injecteur : 200°	
Débit gazeux : 22 cm^3/mn	Débit gazeux : 0,5 cm^3/s
Temps de rétention :	Temps de rétention :
Benzophénone 7 mn 10 s	Benzène 2 mn 13 s
Bromodurène 3 mn 25 s	PFM 3 mn 25 s

— Evolution

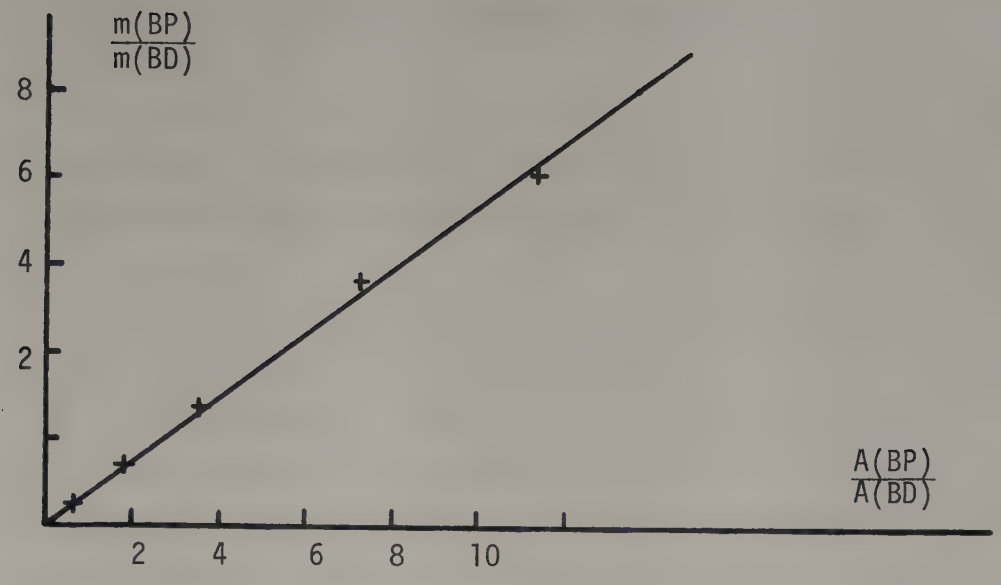
. CLATHRATE DIANIN - BROMODURENE (D-BD) : solvant Diméthylformamide
(Temps de rétention : 30 s)

L'évolution est représentée par le tableau suivant :

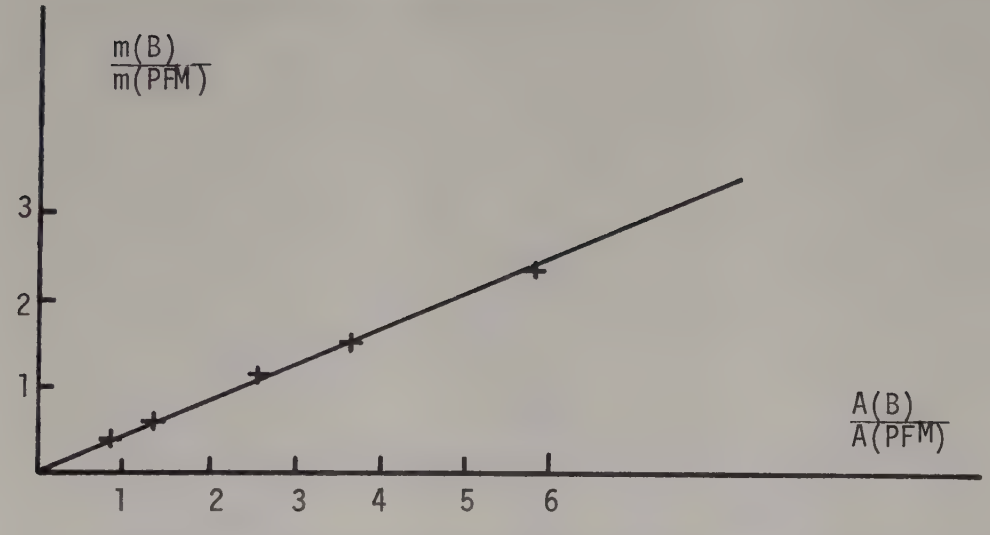
Temps (jours)	9	16	27	49
Nombre de moles de Dianin par mole de bromodurène	21,8	22,7	25,2	26,1
Pourcentage de cages remplies	27,5	26,4	23,8	23

La non homogénéité probable de l'échantillon nous a amenés à éliminer certains résultats aberrants qui ont pu être enregistrés. Il semble que le clathrate de dianin soit assez stable et ne présente qu'une faible perte au cours du temps.

2



3



D'autres échantillons ont également été testés de cette façon. La proportion de cages remplies n'est pas la même pour des préparations conduites de façons identiques.

L'échantillon préparé avec les proportions équimoléculaires avait un pourcentage de cages remplies voisin de 33 %, après un mois.

. CLATHRATE DIANIN - PENTAFLUOROMETHYLBENZENE (D-PFM) : solvant N-N-Diméthylacétamide. (Temps de rétention : 5 mn 31 s)

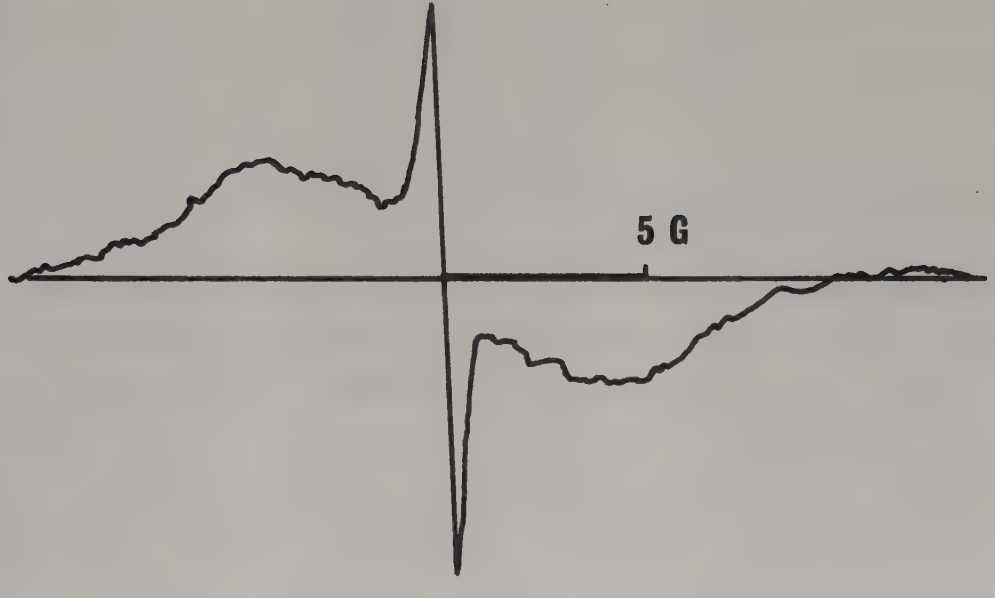
Temps	4 H	3 J	10 J	50 J	60 J
Nombre de moles de Dianin par mole de PFM	6,5	10	10,1	39,8	40,1
Pourcentage de cages remplies	92,3	60	59,4	15,1	15

6.3 ———— SPECTRES DE RESONANCE PROTONIQUE

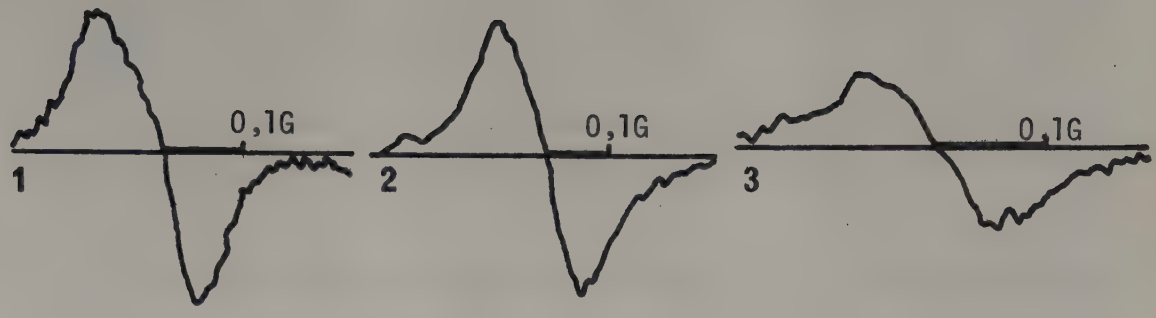
Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur un spectromètre Trüb-Tauber KIS 25, travaillant à 25 MHz dans un champ directeur de 5975 gauss (obtenu avec une modulation de 0,5 gauss).

Le spectre des trois composés de dianin est caractéristique des composés d'inclusion dans lesquels la molécule emprisonnée possède un grand degré de liberté [7] (voir figure 4). La partie large du spectre est celle du composé de Dianin mais la largeur de la partie étroite est alors purement instrumentale. En réduisant le champ de modulation à 0,03 gauss on peut observer la raie étroite (figure 5). Il est nécessaire d'opérer à sensibilité élevée. Le bruit étant important, les largeurs de raies sont peu précises.

4



5



Le tableau suivant récapitule les caractéristiques des courbes à 20°C et -100°C.

Composé	T°C	ΔH large (gauss)	ΔH^2 large (gauss^2)	ΔH étroit (gauss)	ΔH^2 étroit (gauss^2)
Dianin	20	8,4 ± 0,4	11,5 ± 0,5		
D-BB	20	8,2 ± 0,3	11 ± 0,5	0,11	0,005
D-BD	20	8,1 ± 0,4	11,5 ± 0,6	0,12	
D-PFM	20	8,1 ± 0,4	11 ± 0,5	0,11	
Dianin	-100	8,4 ± 0,4	11,8 ± 0,5		
D-B	-100	8,4 ± 0,4	11,8 ± 0,5		

Les données cristallographiques de Flippen et Karle nous ont permis de programmer un calcul de second moment portant sur les 18 molécules de la maille en supposant les protons fixes : on obtient : ΔH^2 = 48 gauss^2. Si l'on tient compte de la réorientation des groupements CH_3, elle correspond à une valeur réelle d'environ 12 gauss^2 en accord avec l'expérience. La raie large est bien due aux propriétés du réseau seul.

Lorsque la température décroit, on constate un élargissement progressif de la raie étroite sans que les caractéristiques de la raie large soient modifiées. Dans l'échantillon comprenant le bromobenzène, le rapport du nombre de protons du composé encagé au dianin est d'environ 1/120 compte tenu du degré de remplissage. L'élargissement de

la raie étroite ne modifiera que peu les propriétés de la raie large si l'interaction cage-encagé reste faible, c'est-à-dire que le rapport des aires des deux courbes reste petit.

Pour le composé Dianin-Bromobenzène, nous avons cherché un mécanisme rendant compte des propriétés observées à 20°C.

Type de mouvement	Molécule fixe	Rotations			
		axe C_6	axe C-Br	axes C_6 et C-Br	quasi isotrope
Second moment G^2 intramoléculaire	2,68	0,67	1,35	0,16	0

Seule l'hypothèse d'une réorientation quasi-isotrope autour de nombreux axes est compatible avec l'expérience. L'origine du second moment serait seulement l'interaction encagé-réseau car les distances entre encagés adjacents sont trop grandes. La représentation géométrique du système dianin-encagé se prête mal à un système très simplifié si ce n'est en supposant que les protons de l'encagé en rotation isotrope puissent être répartis sur une sphère de rayon R_1.

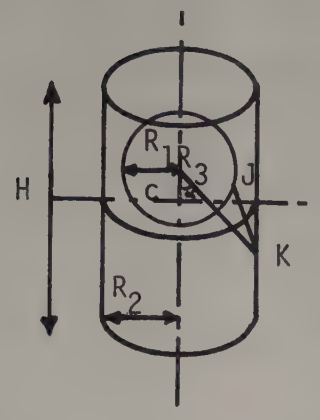
Nous avons d'abord pensé à un modèle où les formes des cages sont schématisées : une cage sphérique (rayon R_2) portant les 120 protons donne pour r_{jk}^{-6} moyen (r_{jk} : rayon joignant le proton j au proton k) :

$$\langle r^{-6} \rangle = (8R_1R_2)^{-1} \cdot \left[1/(R_2-R_1)^4 - 1/(R_1+R_2)^4\right]$$

avec R_1 = 2,47 Å et R_2 = 4,50 Å, le second moment est 0,24 gauss^2.

Dans un modèle plus réaliste, les 120 protons de la cage sont répartis sur les parois d'un cylindre de rayon R_2 et de hauteur H.

6



Le centre de la sphère encagée est décalé de C à partir du centre sur l'axe du cylindre (figure 6).

$$\langle r_{jk}^{-3} \rangle_j \text{ (moy. sur j)} = 1/R_3(R_3^2-R_1^2)$$

$$\langle r^{-3} \rangle_{j,k} \text{(moy. sur j et k)} = \frac{1}{\sqrt{\lambda^2-1}.H.R_1^2} \left(\text{Arctg} \frac{\cos \alpha_1}{\sqrt{\lambda^2-1}} - \text{Arctg} \frac{\cos \alpha_2}{\sqrt{\lambda^2-1}}\right.$$

avec :

$$\cos \alpha_1 = \frac{H/2-C}{\sqrt{(H/2-C)^2+R_2^2}} \quad \text{et} \quad \cos \alpha_2 = \frac{-(H/2+C)}{\sqrt{(H/2+C)^2+R_2^2}} \quad \text{et} \quad \lambda^2 = R_2^2/R_1^2$$

Les résultats obtenus sont les suivants, dans le cas où R_1=4,5 Å, R_2=2,47 Å, H=11 Å.

C (Å)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	2	3
$\langle r^{-3} \rangle_{j,k}$ ($.10^{-3}$ Å^{-3})	9.29	9.29	9.27	9.25	9.23	9.19	8.86	8.25
Sd moment S_2 ($.10^{-3}$ G^2)	30.8					30.2		24.3
$\langle r^{-3} \rangle_{j,k,C}$ ($.10^{-3}$ Å^{-3})*		9.20	9.18	9.16	9.13	9.10	8.77	8.17
S_2 ($.10^{-3}$ G^2)*								23.8

* $\langle r^{-3} \rangle_{j,k,C}$ et S_2 correspondent à un mouvement d'oscillation de l'encagé d'amplitude C à partir du centre du cylindre.

Le calcul de la valeur moyenne de $\langle r^{-6} \rangle_{j,k}$ est préféré à celui de $r^{-3}_{j,k}$ moyen [8][9].

Avec notre modèle sphère-cylindre et les mêmes notations :

$$\langle r^{-6} \rangle_j = (8R_1R_3)^{-1} \cdot \left[1/(R_3-R_1)^4 - 1/(R_3+R_1)^4\right]$$

et $$\langle r^{-6} \rangle_{j,k} = (1/H) \cdot \sqrt{R_2^2-R_1^2}/(R_2^2-R_1^2)^3 \left[I_1+(2R_1^2/R_2^2-R_1^2).I_2\right]_{\lambda_1}^{\lambda_2}$$

avec $\lambda_1 = -(H/2+C)/(R_2^2-R_1^2)^{\frac{1}{2}}$ $\lambda_2 = (H/2-C)/(R_2^2-R_1^2)^{\frac{1}{2}}$

$$I_1 = \left[(\text{Arctg } \lambda)/4 + 1(\sin 2 \text{ Arctg } \lambda)/4 + 1(\sin 4 \text{ Arctg } \lambda)/32\right] \quad \text{et}$$

$$I_2 = \left[\frac{5}{16}\text{Arctg } \lambda + \frac{15}{64}\sin 2 \text{ Arctg } \lambda + \frac{3}{64}\sin 4 \text{ Arctg } \lambda + \frac{1}{192}\sin 6 \text{ Arctg } \lambda\right]$$

Avec les mêmes valeurs que précédemment, $\langle r^{-6} \rangle_{j,k} = 2.10^{-4}$ (Å^{-6})

et $S_2 = 75.10^{-3}$ gauss^2.

L'ordre de grandeur des calculs correspond aux valeurs observées mais avec des valeurs plus fortes. Le calcul ne donne pas des valeurs très différentes que la molécule soit au centre du cylindre, légèrement décalée ou en oscillation sur l'axe. La molécule est probablement décalée de 2 à 3 Å à cause de l'étranglement du centre de la cage et peut effectuer un léger mouvement d'oscillation. Une diffusion d'une partie des molécules se superpose vraisemblablement à ces mouvements pour rendre compte des faibles valeurs observées. Il n'a pas été observé de raie fine en haute résolution. Ceci a fait que la valeur reportée pour le second moment de la raie fine est certainement trop forte.

Une étude de l'évolution de la raie fine en fonction de la température a été conduite pour les composés D-PFM, D-B, D-BR et est représentée sur la figure 7. La relation liant la fréquence de réorientation

ν_c d'une molécule en mouvement à la largeur ΔH de la raie est [10] :

$$2\pi\nu_c = (\alpha\gamma.\Delta H)(\text{tg } \pi(\Delta H^2-B^2)/2(C^2-B^2))^{-1}$$

(B largeur limite à haute température et C à basse température)

Ici H^2-B^2/C^2-B^2 est très petit et $B^2 << C^2$. Alors :

$$2\pi\nu_c = 2\ \alpha\gamma.\Delta H.C^2/\pi(\Delta H^2-B^2)$$

ΔH est lié à l'enthalpie d'activation E de la molécule puisque ν_c est fonction exponentielle de E :

$$\log\ (\Delta H^2-B^2/\Delta H) = \text{cste} + E/2{,}3\ K.T$$

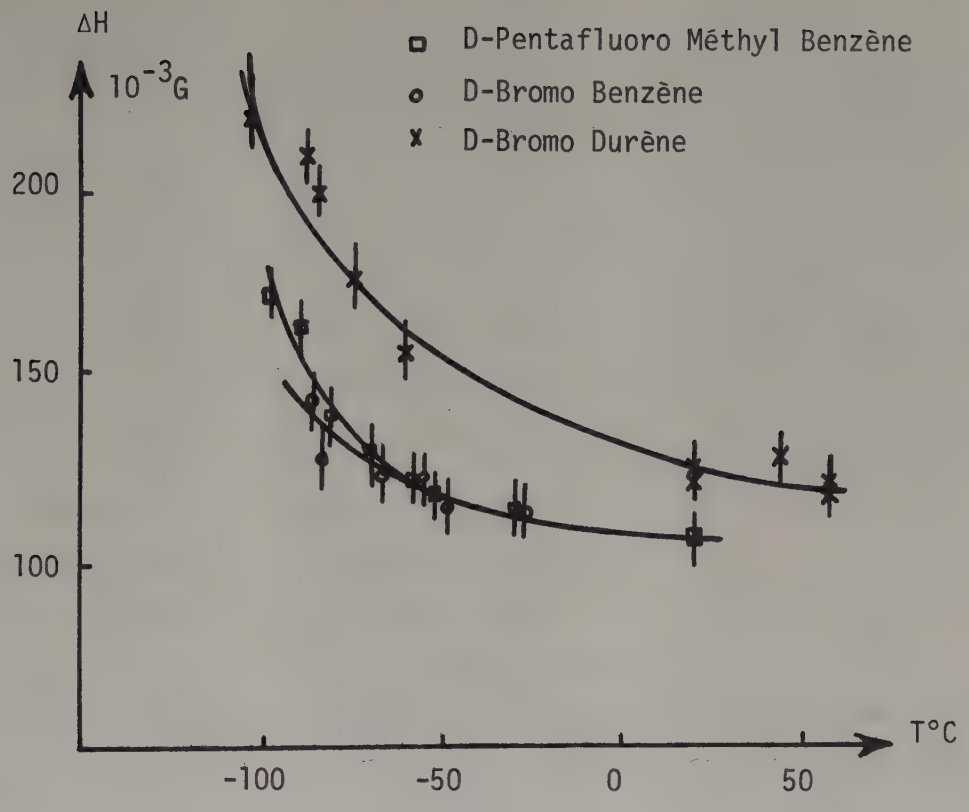
(K : constante de Boltzman ; T : température absolue)

La meilleure valeur de B est déterminée graphiquement et la figure 8 présente les courbes $\log\ (\Delta H^2-B^2/\ H) = f(1/T)$.

Composé	Enthalpie d'activation	B
D-PFM	2,15 kcal/mole (9 KJ/m)	105 mG
D-BB	2,3 kcal/mole (9,6 KJ/m)	107 mG
D-BD	1,7 kcal/mole (7,1 KJ/m)	95 mG

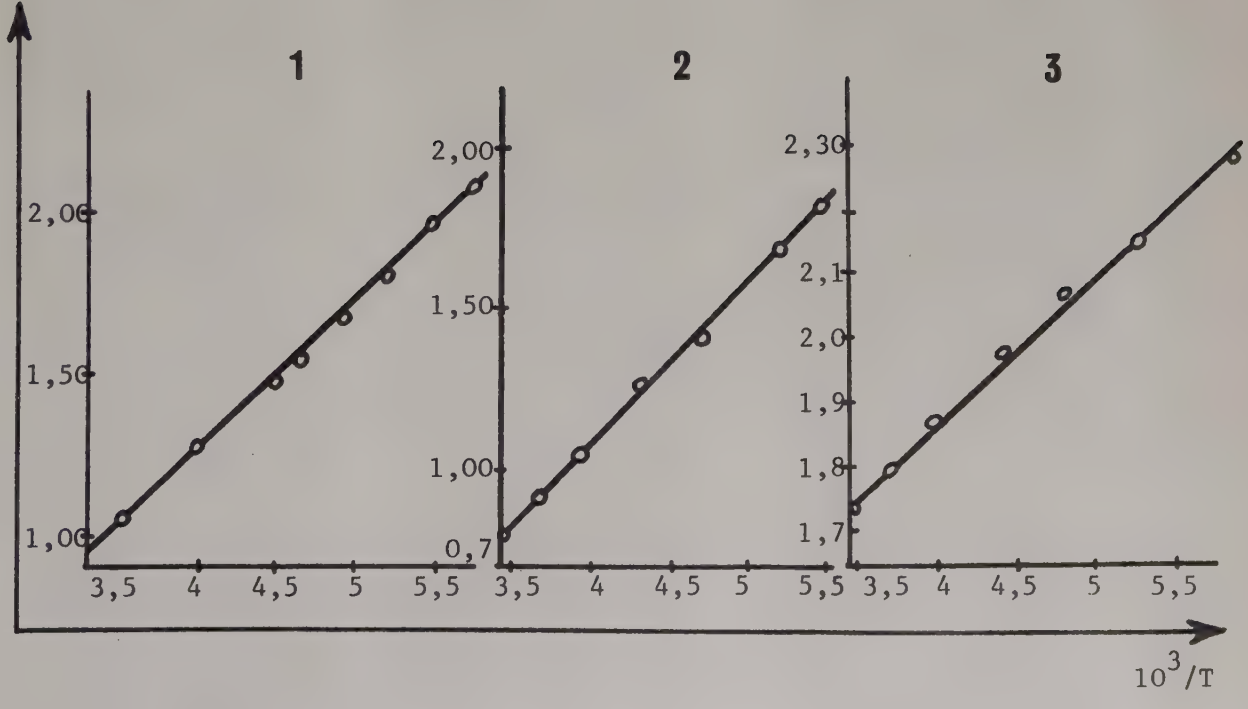
Ces enthalpies sont faibles et du même ordre de grandeur que celles qui ont été données par différents auteurs sur des composés du même type en utilisant les propriétés du spectre hertzien [11][12]. Même dans le cas de réorientation quasi-isotrope, il y a sauts entre positions d'énergie différentes distribuées de façon isotrope.

7



8

$\log \frac{\Delta H^2 - B^2}{\Delta H}$



6 | Bibliographie

1 - H.M. POWELL et B.P. WETTERS, *Chem. and Industry*, 1955, 256.

2 - J.L. FLIPPEN et J. KARLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3749.

3 - W. BAKER, A.J. FLOYD, J.F.W. Mc OMIE, G. POPE, A.S. WEAVING, J.H. WILD, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2011.

4 - MAROT, *D.E.S.*, Rennes, 1966.

5 - C. LORIOT, *D.E.S.*, Rennes, 1967.

6 - J. PIOLOT, *D.E.S.*, Rennes, 1967.

7 - D.F.R. GILSON, C.A. Mc DOWELL, *Nature*, 1959, 183, 1183.

8 - C.A. Mc DOWELL, P. RAGMUNATHAN, *Molecular Phys.*, 1967, 13 n°4, 331.

9 - E.A. ANDREW, R.G. EADES, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, 216B, 398.

10 - S. BROWNSTEIN, D.W. DAVIDSON, D. FIAT, *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 1454.

11 - M. DAVIES, K. WILLIAMS, *Trans. Far. Soc.*, 1968, 64, 529.

12 - J.S. DRYDEN, *Trans. Far. Soc.*, 1953, 49, 1333.

Appendice

Cristallogénèse de monocristaux de quelques clathrates d'hydroquinone et de dianin

Les bons solvants de l'hydroquinone sont rares (éthanol, méthanol). L'eau est un solvant moyen. La solvation passe, en général, par l'inclusion ou la formation de liaisons hydrogènes, ce qui explique que les molécules trop grosses (éther, benzène) ne solubilisent pas l'hydroquinone, non plus que CH_3SH, alors que CH_3OH donne de bons résultats. L'eau, dont la molécule est trop petite pour être incluse, s'échappe par les côtés de la cage et redonne à la cristallisation, des cristaux de forme α.

Le Dianin est surtout soluble dans les amines (forte liaison H et possibilité de formation d'un sel).

A 20°C pour 100 cm^3 de solvant il est solubilisé :

17,5 grammes avec la triéthylamine ;
47,5 grammes avec la diéthylamine ;
80 grammes avec la pyridine ;
80 grammes avec la pipéridine.

— PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Lorsqu'on désire préparer un monocristal de clathrate, il n'existe qu'une méthode : cristallisation à partir d'une solution du produit formant la cage dans le produit formant l'inclusion.

Nous avions besoin, pour une étude de résonance protonique, en fonction de l'orientation du champ, de monocristaux dont toutes les dimensions étaient d'environ 1 cm. Ces cristaux doivent subir une taille pour donner des échantillons cylindriques de 1 cm de long et 4 à 5 mm de section transversale, l'axe du cylindre ayant diverses orientations.

Les clathrates préparés sont :

HQ + CH_3OH
HQ + CH_3CN
HQ + HCOOH
Dianin + Bromobenzène.

- Fabrication des germes

Ils sont obtenus par évaporation lente et contrôlée du solvant. Nous disposions, ou nous avons déterminé les données suivantes :

CH_3OH θ_F : -97,8°C θ_{Eb} : 64,96°C	Solubilité de HQ : 30 g pour 100 cm^3 à 20°C 47 g pour 100 cm^3 à 50°C
CH_3CN θ_F : -45,72°C θ_{Eb} : 80,06°C	Solubilité de HQ : 8 g pour 100 cm^3 à 20°C
HCOOH θ_F : 8,4°C θ_{Eb} :100,7°C	Solubilité de HQ(*) : à 20,2°C, 5,72 % en poids

(*) Solubilities of inorganic and organic compounds, H. STEPHEN and T. STEPHEN, Pergamon Press, 1963, 1, 436.

Bromobenzène	θ_{Eb} : 155°C	Solubilité du Dianin à 20°C 1 g pour 24 cm^3 à 60°C, 1 g pour 21 cm^3

Les germes sont obtenus facilement, les cristaux sont plus gros si l'hydroquinone a été recristallisée au préalable dans l'eau.

Solubilité de l'hydroquinone : (A) dans l'eau ; (B) exprimée en g

	(A)	(B)
20°C	1,16	98,84
40°C	2,10	97,90
60°C	5,45	94,55
80°C	12,61	87,39
100°C	24,50	75,50

Les cristaux HQ + CH_3OH peuvent atteindre 3 cm × 5 mm. HQ + HCOOH cristallise mal en aiguilles, avec beaucoup de défauts. Les germes de HQ + CH_3CN sont si gros (photo 1), 2 cm × 1,5 cm, qu'il n'est pas nécessaire d'envisager une autre méthode de préparation (on se place à 40° à la solubilité limite et l'on ajoute 1/3 CH_3CN).

La plus grosse difficulté consiste à obtenir des germes de dianin-bromobenzène. Il est impossible d'obtenir des germes par simple évaporation (après deux mois à 20°C les plus grandes dimensions des aiguilles sont inférieures à 1 mm). Les germes sont obtenus à partir d'une première expérience de variation de la solubilité avec la température.

- Fabrication des cristaux

La solubilité de nombreux solutés dans un solvant croît avec la température. Notre méthode de cristallogénèse est basée sur cette propriété. La principale difficulté, surtout lorsqu'on utilise des produits organiques, est l'existence d'une importante sursaturation qui rend pratiquement illusoire l'utilisation des tables de solubilité. Nous

utilisons un bain thermostatique Prolabo (photo 2) réglé à l'aide d'un thermomètre à contact gradué au 1/10 de degré. La solution est placée dans un réacteur fermé hermétiquement. Cette fermeture a deux buts : maintenir une pression constante dans l'enceinte et éviter l'évaporation du solvant.

Les germes sont attachés à un agitateur animé d'un mouvement alternatif obtenu par un moteur à double sens de marche. La vitesse de rotation est de 20 tours/minute, vitesse que l'on peut éventuellement faire varier. La descente en température se fait automatiquement à l'aide d'un petit moteur agissant directement sur le thermomètre. On peut ainsi avoir des descentes de température de 0,4 à 0,1 degré par 24 heures. La température d'introduction des germes est déterminée de façon empirique, en faisant plusieurs essais avec des petits monocristaux qui seront sacrifiés. L'introduction des germes doit se faire le plus rapidement possible pour éviter une évaporation trop importante du solvant.

Nous avons appliqué cette méthode à la croissance de l'hydroquinone dans le méthanol ou l'acide formique, et du dianin dans le bromobenzène.

Les difficultés expérimentales ont été rencontrées dans le cas du Dianin car la solubilité de celui-ci dans le bromobenzène ne varie pratiquement pas avec la température. Nous devons aussi noter que des défauts existant au départ à la surface de l'échantillon semblent rester près de celle-ci au cours de la croissance, la partie monocristalline restant toujours au centre. La température de départ était de 60°. Nous sommes descendus à 25° à raison d'une baisse de 0,2 degré par 24 heures. Des cristaux de taille convenable n'ont été obtenus qu'au troisième essai (photo 3).

Pour l'hydroquinone dans le méthanol et l'acide formique, nous sommes partis d'une température de 45°C avec un abaissement de 0,1 degré par 24 heures jusqu'à 25°C. Pour HQ + CH_3OH, la solution prend rapidement une teinte noire et devient opaque par suite de la formation de produits de condensation de l'hydroquinone, néanmoins le cristal reste parfaitement transparent.

La photo 4 représente un cristal HQ + HCOOH.

Photo 1 -

Monocristal du clathrate d'hydroquinone et de CH_3CN.

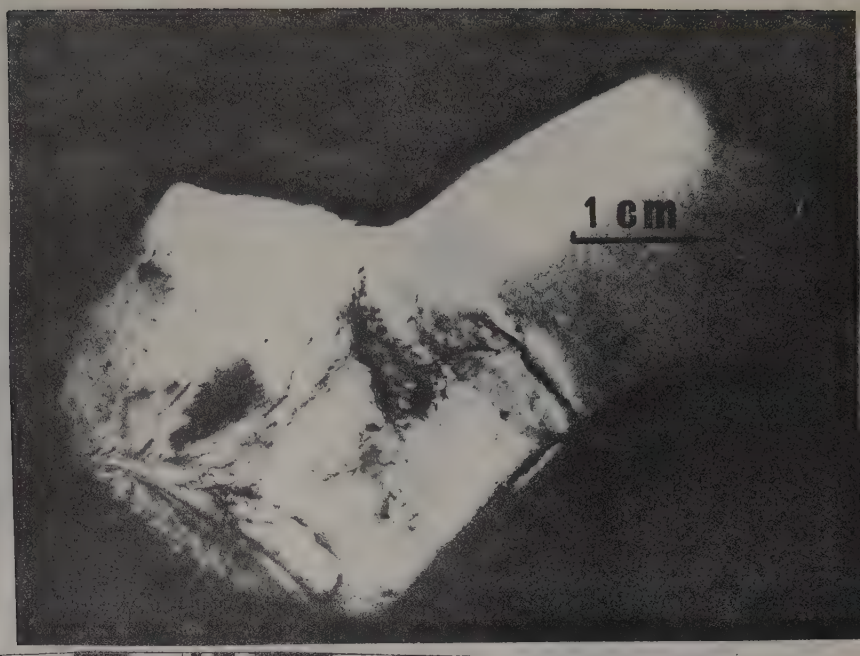
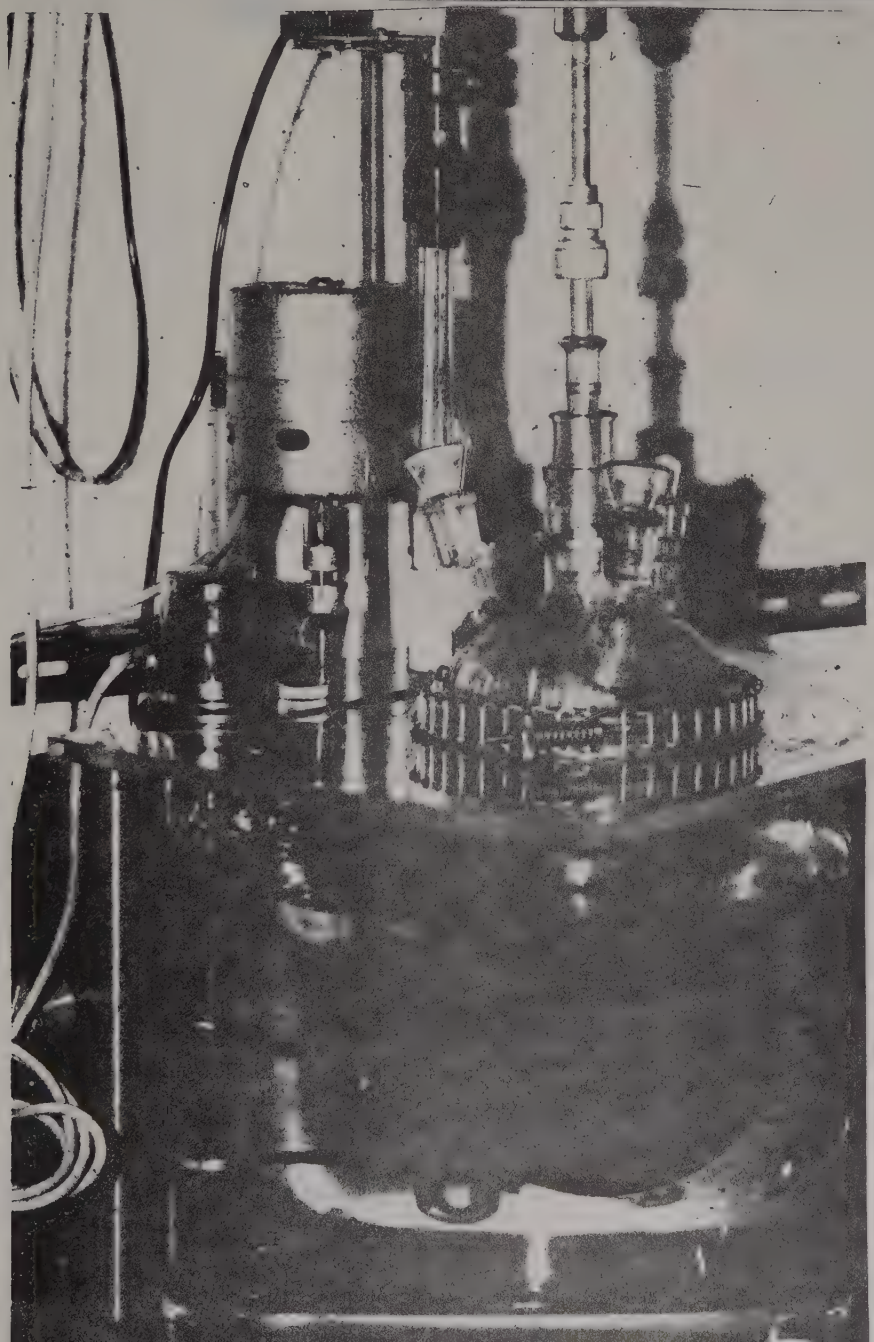


Photo 2 -

Appareillage.



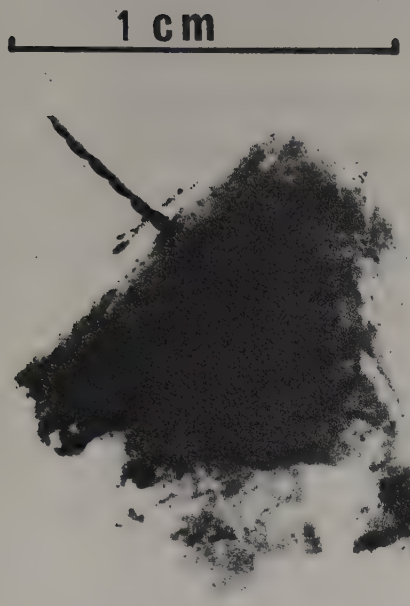
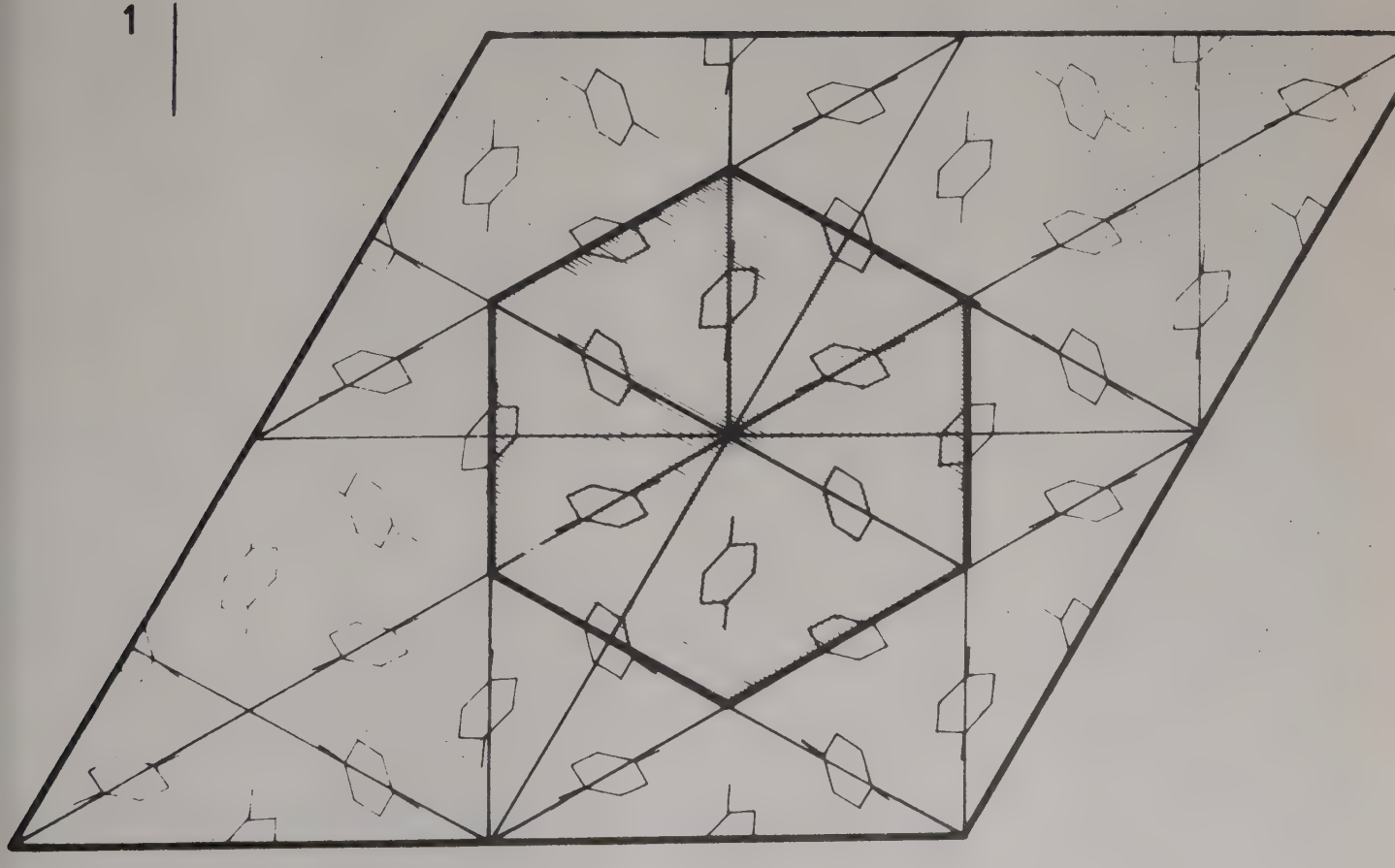


Photo 3 -

Monocristal du clathrate du composé de Dianin.

Photo 4 -

Monocristal du clathrate d'hydroquinone et de HCOOH.



Projection de la maille d'hydroquinone β sur le plan 001.

– ORIENTATION DES CRISTAUX

L'hydroquinone en solution croît selon l'axe $\vec{c}$ (vérifié aux R.X.). L'axe $\vec{c}$ étant l'axe optique d'un système uniaxe, il sera obligatoirement ligne neutre pour toute coupe contenant cet axe. Les faces naturelles parallèles à l'axe de croissance sont parallèles à celles qui sont dessinées sur la figure 1 comme formant un hexagone.

Les faces terminales sont d'orientation $10\bar{1}$, 100, $11\bar{1}$.

Le Dianin croît également selon l'axe $\vec{c}$ du système rhomboédrique.

Conclusion

Mieux caractériser, grâce aux techniques de la Résonance Protonique, les phénomènes de réorientation moléculaire à *l'aide d'échantillons monocristallins*, tel était le but du présent travail.

Cet objectif semblait possible, notamment dans le domaine des clathrates où de nombreux types de mouvements sont susceptibles d'exister selon les conditions d'encombrement stérique, ces mêmes conditions étant d'ailleurs adaptables.

Les composés benzéniques polysubstitués dont nous avons cherché à caractériser les phénomènes d'interaction protonique (Iododurène, Durène, Chlorodurène) avaient déjà fait l'objet d'études préliminaires au Laboratoire, mais l'aspect dynamique des configurations n'ayant été principalement abordé que sur des échantillons pulvérisés, nous avons entrepris de préciser la nature des mouvements sur monocristaux. En effet, les raies individuelles de résonance se composant en une raie large résultante, il est nécessaire de conduire l'étude à partir d'une autre caractéristique, la largeur quadratique moyenne ou second moment S_2. Relier chaque valeur de S_2 à l'orientation du champ directeur par rapport aux axes du cristal permet d'éviter, dans les échantillons monocristallins, l'effet d'étouffement dû à une répartition statistiquement distribuée des axes.

Dans les clathrates, au contraire, le problème était de soustraire à l'état solide les molécules à l'influence des molécules identiques et de ne considérer que les interactions avec un réseau extérieur dont les protons sont plus régulièrement répartis. La structure lacunaire de ces composés l'a permis et il nous a été possible d'envisager l'étude de composés benzéniques emprisonnés ainsi que de molécules organiques plus petites en nous centrant sur l'analyse des mouvements intra-moléculaires.

L'ensemble des problèmes à résoudre a exigé une mise au point sur :

- les procédés chimiques de synthèse de tous les produits,
- les méthodes de cristallogénèse particulièrement délicates dans le cas des cristaux plastiques ou des composés d'inclusion à faible solubilité,
- les techniques d'analyse et de contrôle (I.R., chromatographie en phase vapeur, thermogravimétrie, absorption diélectrique, microscopie électronique, rayons X),
- les *dispositifs de positionnement du cristal et d'amélioration de l'appareillage de spectrométrie,*
- les *méthodes de calcul d'interactions inter protons* lorsque les mouvements moléculaires imposent une modification à la fois des orientation et des distances et *la création de modèles,*
- la programmation et le calcul numérique auquel ce travail fait largement appel.

Certains résultats nous sont apparus plus spécialement intéressants.

Concernant les composés benzéniques polysubstitués dont la liberté d'orientation est limitée à la liberté autour d'un axe, étaient connues les enthalpies d'activation, énergies moyennes d'excitation comparables aux hauteurs de barrières de potentiel. La sensibilité de S_2 aux distances et à la fréquence des mouvements nécessite de partir *d'hypothèses de mouvements* servant de base à une évaluation de S_2 *calculée pour toute orientation*, dont la validité est confrontée à l'expérience. Les différentes contributions au second moment sont évaluées lorsqu'il est nécessaire de modéliser ou de procéder à des approximations.

L'iododurène, cristallisant dans le système orthorhombique a servi à la mise au point de la méthode de calcul, le champ Zeeman pouvant décrire les plans perpendiculaires aux trois axes du cristal. Celle-ci fait largement appel aux propriétés de symétrie. Une étude spéciale a été consacrée aux groupements méthyle adjacents, montrant que malgré la référence à un cycle d'étude régulier, *les groupements CH_3 se réorientent avec corrélation des mouvements* et qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte des groupements protoniques non adjacents.

Dans le durène, monoclinique, il n'existe pas de réorientation moléculaire. Son examen sert à préciser les premières indications recueillies à partir de l'iododurène. Les difficultés d'interprétation liées à

la quasi symétrie (écart 7°) des molécules par rapport aux axes $\vec{a}$ et $\vec{c}^*$ levées, il devient nécessaire pour les CH_3 d'admettre *qu'entre certaines hypothèses de mouvement il est difficile de choisir, de rejeter toute hypothèse où il n'y aurait pas encliquetage, de tenir compte du phénomène de libration moléculaire* lorsque celui-ci est d'amplitude notable.

Le chlorodurène, monoclinique, est étudié dans une zone de température où la différence d'énergie entre état de désordre et d'ordre est faible. Le cristal n'a pas besoin d'augmenter de volume pour réduire les différences entre énergies potentielles de répulsion dans les différentes orientations moléculaires. Nous savions, concernant ce composé, qu'à la dynamique des groupements méthyles se superposait une réorientation de l'ensemble de la molécule, le diagramme des densités électroniques faisant même apparaître par fonction différence un décalage du centre de gravité des positions en para. A l'issue de notre travail, nous pouvons affirmer que *le mouvement de réorientation global s'effectue dans le plan moléculaire et qu'il est d'ordre* > 2. De même se trouve infirmé un modèle dans lequel les positions des groupements CH_3 se trouveraient échangées de façon régulière sans corrélation avec un mouvement identique affectant les autres molécules. Les puits de potentiel correspondant aux différentes positions des substituants du cycle étant de hauteur très inégale, nous avons pu de plus estimer à *60 % la proportion de molécules échangeant leurs populations entre les différentes configurations* et permettant de rendre compte de l'aspect dynamique global observé.

Dans les clathrates nous avons surtout considéré l'aspect motionnel des molécules incluses. Le travail entrepris avait pour but :

- de préciser le comportement à l'état solide de dérivés substitués du benzène non soumis à l'interaction de molécules identiques. (Pour cela nous avons utilisé le réseau de Dianin avec en inclusion : Bromodurène, Bromobenzène, Penta Fluoro Méthyl Benzène),
- de montrer que l'on peut mieux caractériser l'inclusion du point de vue dynamique grâce à *l'emploi de monocristaux*. Pour ce faire, il a été fait appel au réseau d'hydroquinone dont la déformation s'accroît avec les molécules suivantes : CH_3OH, HCOOH, CH_3CN. Après résolution de problèmes posés par la synthèse chimique, détermination du taux de remplissage et variation de celui-ci avec le temps, paramètre à dominer parce que lié directement aux porteurs de spin et donc aux propriétés du test, une étude en large bande sur les composés de Dianin a permis de mettre en évidence les structures de raies caractéristiques du

réseau et de l'encagé et d'en déduire les *enthalpies de réorientation* des molécules dans les cages. Les caractéristiques de la structure fine ont été reliées à une hypothèse de contribution au second moment de l'interaction cage-encagé pour laquelle les protons du réseau seraient régulièrement distribués sur un cylindre, *modèle compatible avec l'observation* des résultats expérimentaux.

Dans les clathrates monocristallins d'hydroquinone, de nombreuses interrogations ont résulté de l'interprétation de la structure du spectre de résonance. Une étude plus poussée concernant la partie étroite de celui-ci, grâce aux techniques de la haute résolution adaptées pour la circonstance, nous a finalement conduit à l'hypothèse, d'abord refusée, que celle-ci devait trouver son origine dans l'absence de champ local au niveau *d'inclusions, restant sous forme liquide, localisées dans des défauts* régulièrement (CH_3OH) ou irrégulièrement répartis (HCOOH). L'attribution de la structure fine du spectre étant faite, la nature des mouvements de l'inclusion normalement encagée est extraite de la partie large du spectre.

- Pour CH_3OH, l'hypothèse rendant le mieux compte des résultats est celle d'une *réorientation par rapport à deux axes*, l'un parallèle à l'axe $\vec{c}$ du réseau, l'autre perpendiculaire.

- Pour CH_3CN, il y a mise en évidence de la *réorientation du seul* CH_3, excluant la fixité de la molécule. L'hypothèse de Dryden, réorientation autour d'un axe perpendiculaire à $\vec{c}$, bien que difficilement compatible avec la géométrie de l'ensemble n'est pas cependant exclue par la R.M.N. car ce mouvement s'effectuerait à fréquence trop peu élevée.

- Dans le cas de HCOOH, il y aurait *réorientation autour d'un axe passant par les oxygènes de la molécule*, cet axe moléculaire se plaçant le long de l'axe $\vec{c}$.

Il nous a été effectivement difficile, pour ces clathrates, d'envisager de prime abord ces interprétations, car tout dans la littérature semblait indiquer que les interactions faibles entre protons de la cage et de l'encagé rendaient normales l'attribution des raies fines à l'influence interprotonique au niveau de l'inclusion. Différents facteurs, probablement fortuits, (cas de HCOOH, par exemple, choisi au départ pour illustrer le cas intermédiaire de déformation du réseau et dont l'angle du vecteur inter-protons avec l'axe des oxygènes est voisin de 54°, c'est-à-dire conduisant à une valeur minime de contribution) ont

fait qu'il a été rendu nécessaire d'approfondir l'investigation. La Résonance Protonique s'est alors révélée comme une technique particulièrement sensible.

VU

Le Président de la Thèse

J. MEINNEL

VU

Le Directeur de Thèse

J. MEINNEL

VU et APPROUVE

Rennes, le 10 avril 1973

P/ Le Directeur de l'U.E.R.
le Directeur-Adjoint.

J. MEINNEL.

VU et PERMIS D'IMPRIMER N° 118 A

Rennes, le 17 Mai 1973

Le Président de l'Université de RENNES

Cl. Champaud

C. CHAMPAUD

SERVICE REPROGRAPHIE
RECTORAT RENNES